



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

~~111~~

Q  
9  
J25



# Jahrbuch der Erfindungen

und Fortschritte auf den Gebieten  
der

Physik, Chemie und chemischen Technologie, der  
Astronomie und Meteorologie.

Begründet von H. Gresshel und H. Sirzel.

Herausgegeben von

A. Berberich,

Mitglied des Königl. astronom. Rechen-Instituts in Berlin,

Prof. Dr. G. Bornemann, und Dr. Otto Müller,

Lehrer für Chemie

Lehrer für Physik

an den technischen Staatslehranstalten in Chemnitz.

Sechshunddreißigster Jahrgang.

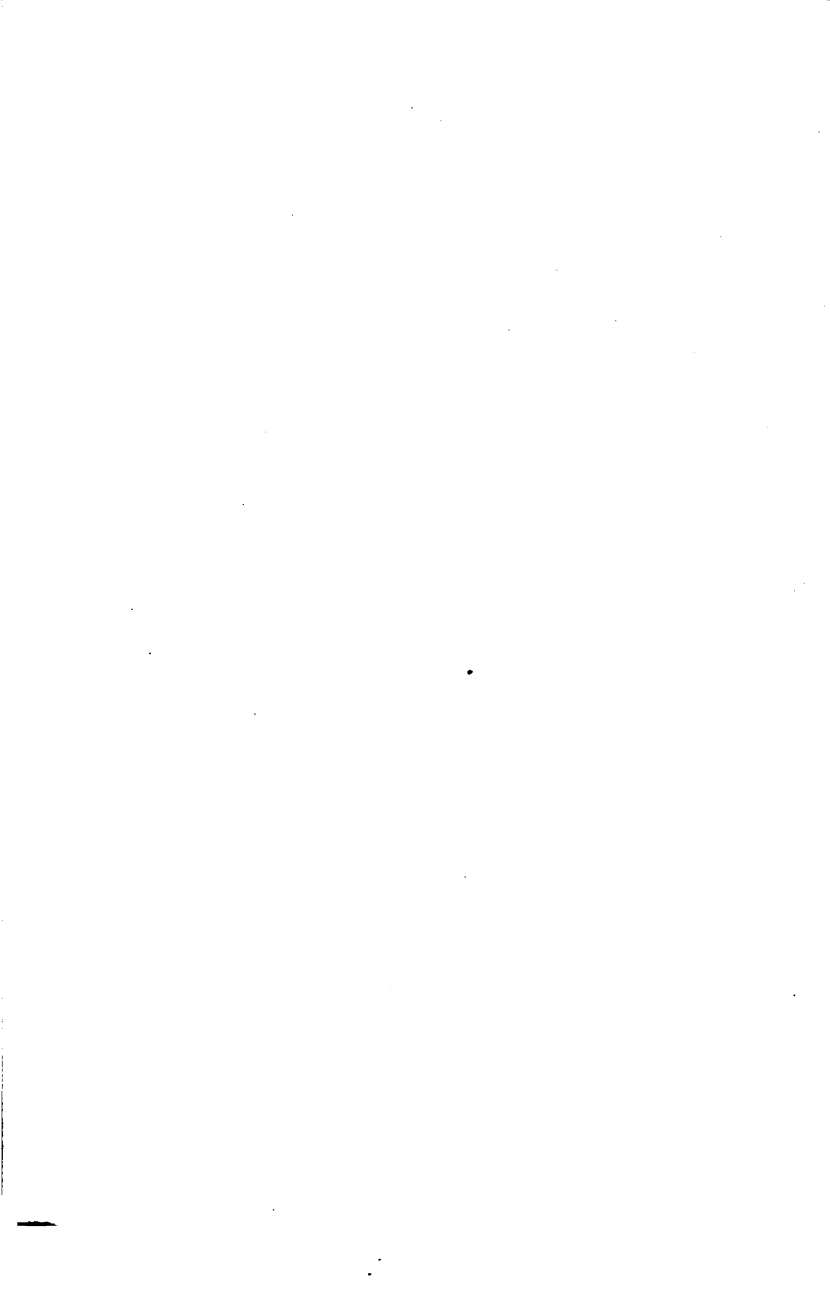


Mit 12 Holzschnitten im Text.

---

Leipzig  
Verlagsbuchhandlung von Quandt & Händel.  
1900.





## Vorwort.

---

Zum 36. Male erscheint das „Jahrbuch der Erfindungen“, aber seit langer Zeit zum ersten Male wieder mit einem Vorworte. Es sind verschiedene Gründe, welche diese Neuerung veranlaßten, keineswegs aber eine Aenderung im Character des Jahrbuchs. „Nach wie vor soll das Jahrbuch seine Leser mit den allgemein interessanten Errungenschaften auf den verschiedenen Gebieten der Naturforschung (soweit dieselbe hier berücksichtigt wird) und ihrer Anwendung auf's Leben bekannt machen und auf diese Weise dazu beitragen, das, was emsiger Forschungsgeist zu dem Schätze menschlichen Wissens Neues hinzugefügt, zum Allgemeinute der Gebildeten aus allen Ständen und Berufsstellungen zu machen.“ Dieser Satz aus dem Vorwort zum Jahrgang 1867 umschreibt auch heute noch Zweck und Ziel unseres Jahrbuchs. Zu den drei Haupttheilen desselben wäre diesmal folgendes zu bemerken.

Im astronomischen Theile ist mit Nachdruck auf solche Erscheinungen hingewiesen worden, die in kosmogonischer Hinsicht wichtig sind; denn die Kant-Laplace'sche Theorie hält der mathematischen Prüfung nicht Stand. In dem Abschnitte über die Sonne wurde die große Bedeutung der Thatsache hervorgehoben, daß nach *Wolfer* das Auftreten von Flecken u. s. w. an gewisse Orte des Sonnenkörpers gebunden ist. Im Capitel über die Planeten und ihre Monde finden u. a. die endliche Entscheidung bezüglich der Venusrotation und die ersten genaueren Untersuchungen über das Normalniveau des Mondes Besprechung, wie auch der heutige Stand der Erdbebenkunde eingehend dargestellt ist. Aus den folgenden Abschnitten seien Referate über *Nießl's* werthvolle Untersuchungen der Meteorbahnen, über die ersten Wahrnehmungen von Wärmestrahlung seitens der Sterne und über die aus neueren Photographien gewonnene Einsicht in die Constitution der Nebel hervorgehoben.

Im physikalischen Theile sei ihrer Wichtigkeit wegen besonders auf die Untersuchungen Emdens über die Geschwindigkeit ausströmender Gase, die Stimmgabeln Königs, welche die höchsten bisher beobachteten Töne geben, die Verwendung der Braun'schen Röhre zur objectiven Darstellung von Stromcurven, die Untersuchungen über den Wehneltunterbrecher, die Untersuchungen von Wiechert über die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und die Uranstrahlen aufmerksam gemacht. Bei der immer zunehmenden Zahl wichtiger physikalischer Arbeiten und dem beschränkten Raum im Jahrbuche hat diesmal die Meteorologie nur kurz behandelt werden können.

In dem Theile über Chemie und chemische Technologie werden in der Regel zusammenhängende Berichte über die Fortschritte einer längeren Reihe von Jahren geboten; um der ermüdenden Aufzählung von Einzelheiten zu entgehen macht sich bei der übergroßen Fülle des Stoffes hier diese Behandlungsweise nöthig. Freilich muß in Folge dessen Beschränkung auf Einzelgebiete der Chemie stattfinden. Diesmal ist aus der allgemeinen Chemie eine Darlegung der modernen Theorie der Oxydationen gewählt worden, während aus der anorganischen Chemie u. a. eingehend die technischen Gewinnungsmethoden des Chlors besprochen worden sind und der Versuch gemacht wurde, einen Ueberblick über das Eisenhüttenwesen und einen Theil der technischen Chemie des Eisens zu geben. Die organische Chemie ist durch eine Darlegung unserer chemischen Kenntnisse von der Cellulose und die Besprechung neuerer Cellulosepräparate vertreten. Den Beschluß bildet ein kurzer Ueberblick über den Stand der chemischen Industrie am Ende des neunzehnten Jahrhunderts.

Die unterzeichneten Verfasser sind sich bewußt, mit Ernst der Erreichung ihres Zieles nachgestrebt zu haben. Sie hoffen auf gute Aufnahme auch dieses Bandes vom „Jahrbuch“ bei allen Freunden naturwissenschaftlicher Forschung und Erkenntniß.

**A. Berberich** (Astronomie). **G. Müller** (Physik u. Meteorologie). **G. Bornemann** (Chemie u. chemische Technologie).

# Inhaltsübersicht.

## Astronomie.

Seite  
3

Einleitung.	
Verbesserung der optischen Instrumente 3. — Neues Spiegelmetall Magnalium 5. — Moulton's Kritik der Lant-Laplace'schen Theorie 6.	
Die Sonne	9
Rotation 9. — Große Thätigkeitsgebiete 10. — Spectroheliographie 11. — Statistik der Flecken und Protuberanzen 12. — Merkwürdiger Fleck 13. — Sonnenflecken und Erdmagnetismus 15. — Kohlenstoff auf der Sonne 16. — Coronaspectrum 16. — Sonnenparallaxe 18.	
Die Planeten und ihre Monde.	19
Mercursmasse 19. — Venusrotation 20. — Die Erde: Seespiegelschwankungen 20. — Erdbebenkunde 20. — Fortpflanzung der Beben 21. — Zustand des Erdbinnern 25. — Aenderung der Schwerkraft 26. — Meeresstiefen 27. — Polhöhen schwankungen (mit Figur) 27. — Der Erdmond: Die Mondmeere 28. — Atmosphäre 31. — Berghöhen 32. — Niveaubestimmungen 35. — Mars: Natur der Kanäle 35. — Beobachtungen der Oberfläche 36. — Abplattung des Mars 40. — Jupiter: Flecken 41. — Färbungen 42. — V. Mond 43. — Saturn: Ringtheilungen 43. — Ringspectrum 44. — Vermintlicher IX. Mond 45. — Uranus: Helligkeit der Monde 45. — Neptun: Trabantenbahn und Abplattung des N. 45. — Planetoiden: Neue 47. — Pl.-Gruppen 49. — Zodiakallicht 51.	
Die Kometen und Meteore	52
Neue Kometen 1899 I bis V 52. — Periodische Kometen 59. — Aeltere Kometen 60. — Spectralbeobachtungen 62. — Kometarische Sternschnuppen (Leoniden, Bieliden, Perseiden) 63. — Geschwindigkeit der Perseiden 66. — Stationäre Radian ten 66. — Meteorbahnen 67.	
Die Fixsterne	69
Anordnung des Sternsystems 69. — Eigenbewegungen der Sterne um die Sonne 71. — Sternparallaxen 72. — Doppelsterne 73. — Färbungen der Sterne 77. — Spectroskopische Doppelsterne 78. — Dichte der Algolveränderlichen 82. — Neue Veränderliche 84. — Veränderliche in Sterngruppen 85. — Spectra neuer Sterne 88. — Sonstige Spectralbeobachtungen 89. — Wärmestrahlung der Sterne 90.	

<b>Sternhaufen und Nebelflecken . . . . .</b>	<b>Seite</b> <b>91</b>
Ringnebel in der Leier und Schwan 91. — Spiralnebel 94.	
— Deren Entstehung 95. — Entwicklung eines Planeten-	
systems 97.	

## Physik und Meteorologie.

<b>Mechanik . . . . .</b>	<b>99</b>
Volumenometer von Oberbeck 99. — Dide von Flüssigkeits-	
häutchen 100. — Luftwiderstand 103. — Grenze für die Wir-	
kung von molekularen Kräften 104. — Em den s Untersuchungen	
über den Ausfluß von Gasen 108. — Fortpflanzung von	
Explosionswellen 118.	
<b>Akustik . . . . .</b>	<b>125</b>
Töne von Kautschukfäden 125. — Messung hoher Töne 127.	
— Königs Stimmgabeln für die höchsten bisher beobach-	
teten Töne 129.	
<b>Optik . . . . .</b>	<b>135</b>
Reflexion des Lichts an Metallen 135. — Verbreiterung der	
Natriumlinien 137. — Wirkung von Verunreinigungen auf	
Gaspectra 137. — Der Vorgang in der Daguerreplatte 139.	
— Untersuchungen über Lippmann'sche Farbenphotographien	
145. — Stereoskopischer Entfernungsmesser von Zeiss 150. —	
Strahlungsercheinungen: Größe der Drude in Radio-	
metern 152.	
<b>Wärmelehre . . . . .</b>	<b>153</b>
Messung hoher Temperaturen 153. — Compensationspyr-	
heliometer 155.	
<b>Elektricität und Magnetismus . . . . .</b>	<b>157</b>
Statische Elektricität: Polarisation und Hysteresis in	
Dielektrics 157. — Vertheilung der Ladung in Pictorf'schen	
Röhren 158. — Elektrische Ströme: Leitfähigkeit er-	
wärmter Luft 161. — Messung der Wechselzahl von Wechsel-	
strömen 162. — Oberschwingungen von Drehströmen 165. —	
Transformation eines Wechselstroms auf doppelte Wechsel-	
zahl 166. — Darstellung von Stromcurven 166. — In-	
ductorien: Spannung an den Polen von Inductorien 169.	
— Untersuchungen über den Wehnelt-Unterbrecher 172. —	
Elektrische Entladungen: Entladungen des Wehnelt-	
Unterbrechers im Magnetfelde 180. — Wüschellichtbogen im	
Magnetfelde 182. — Druck im elektrischen Funken 183. —	
Electrophotographische Abbildungen 185. — Teslaausstrah-	
lungen in verschiedenen Gasen 187. — Glimmlichterscheinungen	
bei Hochfrequenzströmen 191. — Kathodenstrahlen: Me-	
chanik der Kathodenstrahlen und Canalstrahlen 198. — Ge-	
schwindigkeit der Kathodenstrahlen 199. — Zwei verschiedene	
Arten von Kathodenstrahlen 200. — Schatten von Canal-	
strahlen 201. — Faumann's Theorie 202. — Röntgen-	
strahlen: Wellenlänge der Röntgenstrahlen 202. — Neue	

fluorescirende Masse für Röntgenstrahlen 203. — Uranstrahlen: Polonium und Radium und deren Eigenschaften 204. — Brechung und Polarisation der Uranstrahlen 206. — Zwei Arten von Uranstrahlen 206. — Becquerels Untersuchungen 207. — Untersuchungen von Elster und Seitel und Giesel 208. — Becquerelstrahlen im Magnetfeld 209. — Einfluß der Temperatur auf Uranstrahlen 211. — Einwirkung der Uranstrahlen auf elektrische Entladungen 213.

**Meteorologie.** . . . . . 214

Ergebnisse der internationalen Ballonfahrten 214. — Ergebnisse der Fahrt der „Bega“ 216. — Regenfall in Nordamerika 219. — Regenmenge in Kamerun 221. — Ergebnisse der meteorologischen Beobachtungen Ballot's auf dem Montblanc 221.

**Chemie und chemische Technologie.**

**Ueber die Theorie der Lösungen.** . . . . . 225

Clausius'sche Hypothese 226. — Raoult'sches Gesetz. Osmotischer Druck 227. — Grundgesetz der Lösungen von van t'Hoff 229. — Messung des osmotischen Drucks 230. — Osmotischer und Gasdruck 231. — Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund der Gesetze der Lösungen 233. — Dampfdruckverminderung 234. — Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktniedrigung 235. — Abweichungen von der Theorie der Lösungen 240. — Elektrolytische Dissociation 241. — Experiment mit freien Ionen 243.

**Die Elemente und ihre Verbindungen.** . . . . . 245

**Chlor** . . . . . 245

Gewinnung von Chlor, Geschichtliches 245. — Chlor aus Salzsäure durch Braunstein. Braunsteinregenerierung 248. — Schöfings Chlorverfahren 250. — Dunlops Verfahren (aus HCl durch  $\text{HNO}_3$ ) 251. — Deacons Verfahren: Salzsäure + Sauerstoff 253. — Chlormagnesiumverfahren von Pechiney 255. — Desgl. von Eschellmann 257. — Chlor aus den Ablaugen des Solvayprocesses 258. — Verschiedene Verfahren 259. — Elektrolytische Chlorgewinnung 261. — Chlorgewinnung im Laboratorium 264. — Eigenschaften des Chlors. Flüssiges Chlor 268. — Chlormasser und Chlorhydrat 270. — Atomgewicht 271. — Desinfectionswirkung 272.

**Bor** . . . . . 272

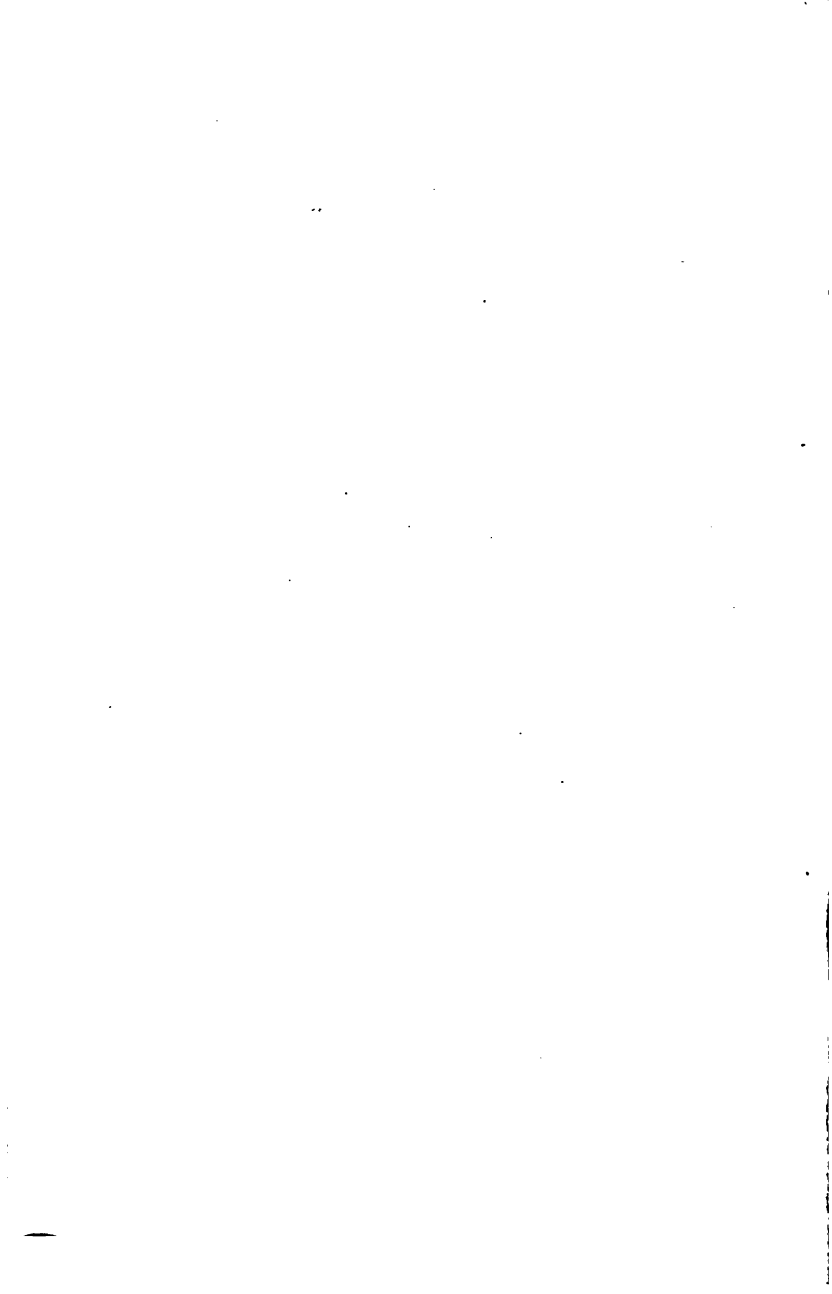
Vorkommen des Bors in Pflanzen 272. — Entstehung der Borsäure. Bormineralien 273. — Verwendung von Borax und Borsäure 274. — Darstellung und Eigenschaften von amorphem Bor 275. — Atomgewicht 278. — Borsäurestoff 280. — Borhalogenverbindungen 281. — Borsulfid 283. — Borsäure und Borate 284. — Ueberborate 286. — Fluorüberborate. Complexe Borsäuren 287. — Borsäurestoff 289. — Borphosphid, -carbid 290. — Borlegirung. Metallboride 291.

	Seite
<b>Eisen</b>	293
Eisenerze 293. — Gewinnung des Roheisens 294. — Hochofen und ihre Betriebsrichtungen 295. — Hochofengase 297. — Hochofenschladen und ihre Verwerthung 298. — Entschwefeln von Roheisen 302. — Hartguß 303. — Roheisensorten. Gewinnung von schmiedbarem Eisen 304. — Bessemerproceß, insbesondere Kleinbessemerci 305. — Thomasproceß 308. — Martinproceß 309. — Verbrand-Thiel- und continuirlicher Siemens-Martinproceß 311. — Kohlung von Flußeisen. Cupoloofen. Stahlhärten 312. — Fremde Elemente im Eisen. Kritische Punkte 314. — Allotropische Zustände des Eisens 315. — Lösungstheorie. Metallographie 316. — Kohlenstoff 317. — Silicium 320. — Bor 321. — Sauerstoff. Schwefel 322. — Arsen. Phosphor 323. — Aluminium 324. — Mangan 326. — Chrom 327. — Wolfram. Nickel 329. — Beschaffenheit und Verhalten verschiedener Eisensorten 332. — Structur 333. — Passivität 334. — Reines Eisen 336.	
<b>Iridium</b>	336
Ir im Golde 336. — Schmelzen, Gießen, Gewinnung des Ir 337. — Eigenschaften 338. — Verwendung 339. — Sesquioxide und zugehörige Verbindungen 340. — Iridoxyd und seine Verbindungen 342. — Reactionen auf Ir 343.	
<b>Organische Chemie</b>	344
<b>Cellulose und ihre Umwandlungsproducte</b>	344
Reine Cellulose 344. — Pflanzliche Zellmembranen. Cellulosearten 345. — Lösungsmittel für Cellulose 346. — Constitution der Cellulose. Ester derselben 347. — Cellulosearten 348. — Cellulose krystallisirt. Physikalisches Verhalten. Verhalten beim Färben 350. — Oxy- und Chlorocellulose 351. — Hydro- und colloidale Cellulose 353. — Hydracellulose 354. — Acidocellulose. Celluloseester 355. — Gährung der Cellulose 357. — Cellulose als Nährstoff 358. — Technisch wichtige Umwandlungsproducte der Cellulose 359. — Ersatz für Pergamentpapier. Pergamyn. Cellulith 360. — Pergamentpapier 361. — Lösungsmittel für Cellulose. Vulkanfaser 362. — Japon. Pegamoïd 363. — Zellstoffseide 364. — Celluloseester. Bistofo 368. — Bistoïd 370.	
<b>Die chemische Industrie Deutschlands und verwandte Industrien im Jahre 1900</b>	371
Allgemeines 371. — Handel des deutschen Zollgebiets. Montanindustrie 373. — Chemische Industrie 373. — Landwirthschaftliche Gewerbe 377. — Industrie der Nahrungsmittel 381. — Papier- und Glasindustrie 382. — Keramische Industrie 385. — Schlußbemerkung 387.	
<b>Nekrolog für das Jahr 1899</b>	389
Berichtigung: S. 128 Z. 24 v. o.: „Schwenbr“ statt „Schwand“.	

# Jahrbuch der Erfindungen.

---





## I.

# Astronomie.

### Einleitung.

Beim Wechsel des Jahrhunderts lenken wir unwillkürlich unsere Blicke zurück zum Beginn dieses Zeitraums, um den Stand des Wissens und Könnens von damals und heute zu vergleichen, um zu prüfen, ob und welche Fortschritte seither gemacht sind und welche Aufgaben noch jetzt der Lösung harren. Von der Astronomie kann man ohne Zweifel behaupten, daß ihre Thätigkeit im XIX. Jahrhundert höchst fruchtbringend und erfolgreich war, sowohl in den durch viele neuen Methoden geförderten Beobachtungsergebnissen, wie in der Erweiterung und dem gründlicheren Ausbau mathematischer Theorie, wodurch auch eine zuverlässigere Anschauung vom Weltssystem und von den einzelnen Weltkörpern gewonnen wurde. Der Fülle und Verschiedenartigkeit des Stoffes entsprechend hat sich die Himmelskunde verzweigt in zwei Wissenschaften, die allerdings viele Verknüpfungspunkte besitzen, in die eigentliche Astronomie oder auch Astrometrie, die sich das Studium der Bewegungen im Weltraume zur Aufgabe macht, und die Astrophysik, deren Hauptforschungsgebiet die Beschaffenheit der Himmelskörper ist.

Die Fortschritte der Astronomie gehen Hand in Hand mit der Verbesserung und Verfeinerung der Beobachtungs- und Messungsinstrumente. Die Durchmesser der Planeten, die Stellungen der Componenten von Sternpaaren und überhaupt die relativen Lagen benachbarter Sterne sind ohne gute Hilfsmittel nicht genau zu bestimmen. Dann würden uns aber auch die Größenverhältnisse der Planeten, die Bahnen der Doppelsterne, die Parallaxen und Entfernungen der Fixsterne unbekannt bleiben. Heute stehen dem Beobachter zu solchen Messungen die feinsten Mikrometer zu Gebote; namentlich hat das Heliometer, wie es von der Meisterhand eines Repsold hergestellt wird, Resultate geliefert, die man vor hundert Jahren nicht geahnt und für möglich gehalten

hätte. Ja noch vor etwa fünfzehn Jahren wurde in der königl. astronomischen Gesellschaft in London die Mittheilung mit ironischer „Heiterkeit“ beantwortet, Gill habe bei seinen Parallaxenbestimmungen südlicher Sterne am Heliometer der Capsternwarte Stern-  
distanzen von 1 bis 2 Grad Länge mit einer Genauigkeit von einer Zehntelsecunde zu messen vermocht. Es sei an die Schwankungen der Polhöhe erinnert, die höchstens einen geringen Bruchtheil der Secunde erreichen. Nur ganz vorzügliche Meßeinrichtungen gestatten eine sichere Bestimmung derselben.

Für viele Beobachtungen ist große Lichtstärke des Fernrohres eine Hauptbedingung; besonders gilt dies für die spectroscopischen Untersuchungen am Himmel, für die Verfolgung schwacher Cometen, die Messung kleiner Planetenmonde oder näher kleiner Sternbegleiter sowie für das Studium von Sternhaufen. Man mußte daher bestrebt sein, die Dimensionen der Fernrohre zu vergrößern und die Güte ihrer optischen Theile zu steigern, durch Gewinnung durchsichtigerer Glasforten bei den Refractoren oder besserer Spiegel bei den Reflectoren. Es giebt Leute, welche den Nutzen großer Fernrohre bestreiten. Sie denken dann eben nur an specielle Beobachtungsaufgaben, z. B. an die Planetenoberflächen, deren Detail allerdings auch in mittleren Fernrohren sehr klar und scharf hervortritt, wenn an einem Orte mit vorzüglichem Klima, ruhiger, reiner Luft beobachtet wird. Die Wellenlängen von Linien in schwachen Stern- oder Nebelspectren lassen sich aber nur an großen und sehr großen Teleskopen bestimmen. Dieser Gegenstand ist aber nicht minder wichtig, als das Aussehen von Planeten; denn die Spectrallinien belehren uns über die chemische und physische Beschaffenheit der Weltkörper einerseits und geben uns Aufschluß über Bewegungen, die sonst gar nicht wahrnehmbar sind, indem sie in der Schrichtung, in der Gesichtslinie gegen uns her oder von uns weg erfolgen. Man darf überhaupt die Spectroscopie als den bedeutendsten Fortschritt der Astronomie des XIX. Jahrhunderts bezeichnen, der ebenbürtig ist der Erfindung des Fernrohres. Die Leistungen von Spectroskop und Teleskop sind noch wesentlich erhöht worden durch die Verwendung der Photographie. Leider werden aber gerade die photographisch wirksamsten Lichtstrahlen von den Fernrohrobjectiven und den Spiegeln viel stärker absorbirt als die Strahlen, für welche das menschliche Auge am empfindlichsten ist. Die Zunahme der photographischen Leistungen wird

auch immer mehr zurückbleiben hinter der Zunahme der Objectivdurchmesser, und es wird zuletzt eine Grenze erreicht, bei welcher der Gewinn durch die Vergrößerung der Oeffnung aufgehoben wird durch die vermehrte Absorption in der verstärkten Glasdicke. Am 26. August 1899 wurde in Potsdam ein neuer Refractor eingeweiht, der zwei Objective besitzt, eines von 80 cm und eines von 50 cm Oeffnung bei 12 und 12 $\frac{1}{2}$  m Brennweite. Das größere ist für die chemisch wirksamsten Strahlen, das kleinere für die optischen Strahlen achromatisirt. Ueber 80 cm bei dem photographischen Objectiv hinauszugehen hielt H. E. Vogel, der Director des Potsdamer Observatoriums, für zwecklos, eben des Absorptionsverlustes wegen. Ein ähnliches Instrument besitzt seit kurzem die Sternwarte zu Meudon bei Paris, ein Doppelfernrohr mit einem photographischen Objectiv von 62 cm Oeffnung und einem optischen von 83 cm bei 16 m Brennweite. Janssen konnte schon über vorzügliche Aufnahmen berichten, die mit diesem Fernrohre gemacht sind. Auf der Licksternwarte hat Keeler den von Croßley geschenkten Reflector mit dreifüßigem Spiegel zur Aufnahme schwacher Nebel verwendet und sehr gute Erfolge erzielt, da das Instrument außerordentlich lichtstark ist. Bei viel größeren Spiegeln wären aber Verbiegungen in Folge des Eigengewichts und daher unscharfe Bilder nur schwer zu verhüten; deshalb scheint auch den Spiegelteleskopen eine Grenze der Dimensionen gezogen. Immerhin kommt es hier auf Versuche an. So wird aus Amerika berichtet <sup>1)</sup>, daß dort ein neues Verfahren zur Herstellung großer Concavspiegel eingeführt worden sei; ein solcher in Chicago angefertigter Spiegel von 3·2 m Oeffnung liefert in seinem Brennpunkt eine Hitze, bei der die schwerst schmelzbaren Metalle geschmolzen werden; auch sei er zu astronomischen Arbeiten zu verwenden. Viel besser und günstiger zu beurtheilen ist die dem Physiker Ludwig Mach gelungene Entdeckung einer neuen Legirung zwischen Aluminium und Magnesium, Magnalium genannt, in dem ein für optische Zwecke sehr geeignetes Spiegelmaterial gefunden ist <sup>2)</sup>. Die bisher verwendeten Spiegelmetalle bestanden meist aus Kupfer und Zinn; ihr specifisches Gewicht ist demnach

---

1) The Engineer Nr. 2280.

2) Prometheus Bd. 11, S. 1, 19.

immer sehr hoch, höher als das des Eisens. In England hat man neuerdings vielfach versilberte Glas Spiegel construirt; diese haben sich auch sehr leistungsfähig erwiesen, allein der Silberüberzug ist nicht allzu dauerhaft. Man hat Magnaliumsorten hergestellt mit Zusammensetzungen zwischen 2 Theilen Aluminium zu 1 Theil Magnesium bis 1 Theil Aluminium zu 3.25 Theilen Magnesium, denen allen eine große Politurfähigkeit eigen ist. Die Sorten mit dem niedrigeren Aluminiumgehalt kommen an Reflexionsvermögen den Glas Silberspiegeln gleich, übertreffen diese aber noch, wie der in diesem Buche schon öfter genannte Physiker Victor Schumann in Leipzig gezeigt hat, im ultravioletten Spectralgebiete, also in der Reflexion der photographisch wirksamsten Strahlen. Dabei liegt das specifische Gewicht der verschiedenen Magnaliumarten zwischen 2 und 2.5, ist also über dreimal niedriger als das der gewöhnlichen Spiegelmetalle. Außerdem sind diese Legierungen fast ganz unempfindlich gegen alle möglichen Einwirkungen der Atmosphäre, sie werden weder von Feuchtigkeit noch von Schwefelgasen angegriffen. Somit darf man hoffen, daß dem neuen Jahrhundert nicht die Mittel ermangeln werden, um noch tiefer in die Geheimnisse des Himmels einzudringen.

Will man das Weltssystem richtig verstehen, so müssen zunächst durch Beobachtungen die Thatfachen festgestellt und durch exacte Theorie mit einander in Verbindung gebracht werden. Dieser Grundsatz ist sehr oft außer Acht gelassen worden. So hat man vor hundert Jahren gemeint genug zu wissen, um eine „Theorie“ der Entstehung und Entwicklung unseres Sonnensystems aufstellen zu können, die ihrer Urheber wegen, des berühmten Philosophen Kant und des großen Mathematikers Laplace, bisher wie eine bewiesene Wahrheit von Geschlecht zu Geschlecht vererbt wurde, trotz der Widersprüche, in die sie mit neuentdeckten Thatfachen gerieth, und trotz der Mängel ihrer mathematischen Begründung. F. R. Moulton, ein sehr tüchtiger Forscher an der Universität Chicago, hat in Gemeinschaft mit dem Geologen Prof. T. C. Chamberlin diese Theorie auf Grund der Gesetze der Mechanik einer strengen Kritik unterzogen<sup>1)</sup>. Nimmt man die Kant-Laplace'sche Hypothese in ihrem weitesten Sinne, so besagt sie, daß das Sonnensystem ursprünglich ein

1) Astrophysical Journal Bd. XI p. 103.

Nebelball (aus Gasen oder, wie Pocher meint, aus Meteoriten bestehend) war, der sich mindestens bis zur Neptunsbahn erstreckte und gleich einem festen Körper sich als ein Ganzes um seine Ase drehte mit einer Geschwindigkeit, welche der Bahngeschwindigkeit des Neptun gleich kam. Vorausgesetzt wird, daß keine äußeren Kräfte auf den Ball einwirkten, sondern daß dieser sich unter seiner Eigenschwere allmählich zusammenzog und dabei entweder von Zeit zu Zeit einen Ring abtrennte oder sich (wie G. H. Darwin vermuthet) durch irgend einen Spaltungsproceß theilte, worauf aus den abgelösten Massen die Planeten und durch analoge Vorgänge aus diesen die Satellitensysteme sich entwickelten. Bedingung für die Regelmäßigkeit dieser Entstehungsgeschichte ist eine ganz homogene Beschaffenheit des Urnebels, eine allmähliche Abnahme der Dichte von der Mitte bis zur Grenze.

Wenn es nun auch möglich ist, daß ein Planet, wie es beim Neptun entsprechend der retrograden Bewegung seines Trabanten der Fall sein dürfte, sich von Ost nach West um seine Ase dreht statt wie die Mehrzahl der Planeten von West nach Ost, so erklärt sich auf keine Weise die Drehung des Uranus, dessen Aequator fast senkrecht steht zu seiner Bahnebene. Auch sollte man denken, daß die Bahnebenen der Planeten sich um so mehr der mittleren Ebene des Systems anschmiegen müßten, je näher ein Planet bei der Sonne steht. Aber gerade die Mercursbahn, die innerste aller Planetenbahnen, besitzt die größte Neigung gegen diese Mittelebene. Die Ungleichheit der Massen der Planeten würde direct darauf deuten, daß die Ringe, aus denen sie sich condensirt haben, sehr verschiedene Dichte besaßen, daß der Sonnennebel schon ursprünglich nicht homogen war. Damit wäre die Grundbedingung der Laplace'schen Theorie ausgeschlossen. Ein Widerspruch gegen die Theorie scheint auch die langsame Rotation des Mars im Vergleich zu dem viel kürzeren Umlauf des inneren Marsmondes Phobos zu sein. Immerhin könnte man mit G. H. Darwin annehmen, daß die von der Sonne auf dem Mars erzeugte Ebbe und Fluth dessen Rotation so sehr verlangsamt habe. In der Zeit, in welcher sich der Mars von der Dimension der Phobosbahn auf seine jetzige Größe zusammengezogen hat, hätte sich sein Drehungsmoment auf den 24·6 Theil reducirt. Beim Saturn liegt ein ähnlicher Fall vor, indem die innersten Theile des Rings

in kaum 6 Stunden den Planeten umkreisen, während die Rotation des letzteren  $10 \cdot 2^h$  dauert. Hier wäre das Drehungsmoment auf die Hälfte reducirt. Nun könnte aber die Sonne auf den Saturn, wegen dessen viel größeren Distanz und Masse, nur mit einer vieltausendmal kleineren Bremskraft einwirken als auf den Mars, so daß mit der Gezeitentheorie eine Verlangsamung der Rotation um einige Secunden, aber nicht um ganze Stunden erklärt werden könnte.

Die mathematische Betrachtung der Ringbildung widerspricht, auf welche Weise man auch vorgeht, der Laplace'schen Theorie und ihrer Grundbedingung, der Homogenität des Urnebels. Ein solcher Ring wäre bei seiner kleinen Masse und großen Ausdehnung so dünn und besäße eine so geringe Anziehungskraft auf seine Bestandtheile, daß diese, besonders die leichteren Substanzen, ihm verloren gehen würden. Die Ringe wären überhaupt unbeständig; die störende Wirkung der Sonne würde sie zerreißen. Das Auffammeln der Ringmasse in einen einzigen Körper könnte nie ein vollständiges sein. Nimmt man nicht von Anfang an große Ungleichförmigkeiten in der Dichte an, dann können sich selbst Nachbartheile nicht vereinigen. Endlich würde, wenn der Urnebel bei der Contraction eine so rasche Drehung annimmt, daß die Centrifugal- und Centripetalkraft am Aequator gleich werden, der Austritt der Nebelmasse ein gleichförmig andauernder sein, es würde sich kein isolirter Ring sondern eine scheibenförmige Erweiterung am Aequator bilden.

Zum Schlusse berechnet Moulton noch für jene Zeitpunkte, in welchen der Urnebel noch bis zu den Bahnen des Neptun, Jupiter, der Erde und des Mercur reichte und mit einer, die Abtrennung von Planeten (oder Ringen) ermöglichenden Geschwindigkeit rotirte, die Drehungsmomente. Er erhält statt eines nahezu constant bleibenden Werthes der Reihe nach die Zahlen  $32 \cdot 2$ ,  $13 \cdot 25$ ,  $5 \cdot 7$ , und  $3 \cdot 4$ . Gegenwärtig beträgt das Drehungsmoment der Sonne sogar nur  $0 \cdot 151$ . Hätte der letztere Werth von Anfang an gegolten, als die Sonne noch bis zur Neptunbahn sich erstreckte, so wären Centrifugal- oder Abschleuderungskraft und die Schwere am Aequator erst dann gleich geworden, nachdem der Urnebel sich auf den Raum innerhalb der Mercursbahn verdichtet gehabt hätte. Der erste und äußerste durch Ablösung eines Ringes entstandene Planet liefe also in der Entfernung des

Mercur um die Sonne und nicht in der achtzigmal größeren Entfernung des Neptun.

Die Entwicklung des Sonnensystems zu seiner jetzigen Gestalt kann also nicht aus einem homogenen Urnebel erfolgt sein. Vielmehr dürfte dieser einst einen ähnlichen Anblick dargeboten haben, wie ihn viele Spiralnebel nach Keeler's neuesten Aufnahmen auf der Licksternwarte zeigen und den man schon aus zahlreichen Photographien von J. Roberts kennt, eines Nebels, in dem überall mehr oder weniger sternartig aussehende Verdichtungen anscheinend willkürlich vertheilt stehen. Nicht in jeder Anordnung ist ein solches System beständig. Unter den werdenden Planeten mögen solche, deren Bahnen sich kreuzen, sich zu einem einzigen Körper vereinigen; kleine, nur wenig Masse und innere Anziehungskraft besitzende Verdichtungen werden sich unter der Einwirkung ihnen nahe kommender großer Körper wieder auflösen, das Endergebniß wird ein im gewissem Sinne harmonisch zu nennendes System sein, in welchem nur Glieder mit stabilen Bahnverhältnissen übrig geblieben sind, wie dies bei den Planeten unseres Sonnensystems der Fall ist.

### Die Sonne.

Das Rotationsgesetz der Sonne wurde zuerst aus den Beobachtungen der Flecken auf der Sonnenoberfläche abgeleitet. Spörer bestimmte die Neigung des Sonnenäquators gegen die Ekliptik zu  $6^{\circ} 58'$ , und die Lage des aufsteigenden Knotens zu  $75^{\circ}$ . Die Drehung erfolgt am Äquator am raschesten und nimmt gegen die Pole hin ab. Diesem Gesetze folgen, wie Stratonoff und Wolfer auf ganz verschiedenem Wege bewiesen haben, auch die Fackeln, wennschon in den Zahlenwerthen eine kleine Differenz besteht. Dunér hat im Jahre 1887/88 die Verschiebungen der Spectrallinien am Ost- und Westrande der Sonne vom Äquator gegen die Pole hin untersucht und gleichfalls eine Abnahme der Drehungsgeschwindigkeit festgestellt. Nun hat kürzlich E. A. Schulz-Steinheil in Lund diese Dunér'schen Messungen einer neuen Berechnung unterworfen<sup>1)</sup> ohne über die Lage des Sonnenäquators eine Voraussetzung zu machen, und ist zu einem ganz abweichenden Resultate gekommen. Darnach würde sich die

1) Öfversigt af k. Sv. Vet.-Akad. Förhandl. 1899 Nr. 2.



Sonne mit gleichförmiger Geschwindigkeit um eine Aze drehen, die gegen die Aze der Ekliptik um  $18^{\circ}10'$  geneigt ist, d. h. die Neigung des Sonnenäquators wäre  $18^{\circ}$ , die Knotenlänge  $28^{\circ}$ , und die Bewegung der obersten Schichten der Sonne, welche die Flecken und Fackeln einschließen, ginge in einer, vermuthlich durch äußere Einflüsse veränderten Weise vor sich. Dieses überraschende Ergebniß verdient noch sorgfältig geprüft zu werden; es beweist aber doch zur Genüge, daß selbst bei anscheinend fest begründeten Annahmen über die Zustände auf viel beobachteten Himmelskörpern noch gewichtige Zweifel gestattet sind.

Eine zusammenfassende Bearbeitung der Vertheilung und Bewegungen der Flecken, Fackeln und Protuberanzen seit Januar 1887 hat Wolfer auf Grund der Züricher Beobachtungen begonnen<sup>1)</sup>. Sowohl auf der nördlichen wie auf der südlichen Halbkugel waren je zwei um ungefähr  $180^{\circ}$  Längengrade getrennte, ausgedehnte Fackelregionen vorhanden. Bis zum Fleckenminimum (1889,6) hielten sich diese in niedrigen Breiten, später tauchten neue Fackelgebiete in etwa  $22^{\circ}$  Breite auf. Vermuthlich besteht aber zwischen den alten und neuen Zügen ein Zusammenhang, denn die Positionen in heliographischer Länge entsprachen sich nahe. Nachdem die Verschiebung in Breite vor sich gegangen war, erfolgte auch eine Aenderung der Drehungsgeschwindigkeit. In der Nähe des Äquators legten sie täglich  $14^{\circ}40'$  in Länge zurück, wogegen der Rotationswinkel in den Jahren 1880 bis 1892 (Wolfer's Untersuchungen reichen bis Jan. 1893) für die nördlichen Fackeln  $13^{\circ}85'10''$ , für die südlichen  $13^{\circ}99'50''$  betrug. Aus der Spörer'schen Formel für die Sonnenrotation ergibt sich für  $22^{\circ}$  Breite der Drehungswinkel gleich  $13^{\circ}92'30''$ ; dies ist genau das Mittel der zwei erwähnten Zahlen. Die Mehrzahl der Sonnenflecken des genannten sechsjährigen Zeitraumes befand sich in den Gegenden dieser Hauptfackelregionen, die als das beständige Zeichen der Sonnenthätigkeit anzusehen sind, während die Flecken nur vorübergehende, selten zwei Umdrehungen des Sonnenballs überdauernde Erscheinungen darstellen. Sodann war die Fleckenzahl bei der Nähe des Minimums wenig beträchtlich, daher auch nicht so zur Gewinnung allgemeiner Resultate geeignet wie die stets vorhandenen Fackelbezirke. Die Protu-

1) Publication der Sternwarte Zürich Bd. 1, 1897, Bd. 2, 1899.

beranzen ließen weniger gut eine gesetzmäßige Anordnung erkennen, zumal sie auch in höheren Breiten auftreten. Man darf auch nicht vergessen, daß die wahren Fußpunkte oder Ausbruchsstellen eigentlich nicht zu ermitteln sind, da man nur die über den Rand der Sonnenscheibe hervorragenden Partien sehen kann.

Anders ist es mit den spectroheliographischen Aufnahmen, welche von Hale in Chicago und Deslandres in Paris ausgeführt werden. Hier werden auch die auf der Sonnenscheibe stehenden Gasausbrüche abgebildet. In einem kürzlich erschienenen Berichte<sup>1)</sup> theilt Deslandres mit, daß er 1899 in Meudon eine dritte Reihe von Aufnahmen angefangen hat. Die erste Reihe wurde mit einem Objectiv von 12 cm (1893 bis 1896) erhalten und gab ein Bild der Chromosphäre von 50 mm Durchmesser. Die Bilder der zweiten Reihe, bei der ein Objectiv von 30 cm benützt wurde (1897 und 1898) sind 85 mm, die der dritten Reihe 92 mm groß. Diese Bilder sind von besonderem Interesse, da sie aus der Zeit des nahen Minimums stammen, während die ersten Aufnahmen das Maximum der Sonnenthätigkeit umfassen. Damals zeigte das Chromosphärenbild große und sehr helle Flecken an der Stelle der Fackeln und außerdem kleine Lichtanhäufungen, welche das von Deslandres so genannte „chromosphärische Netz“ bilden. Diese Lichtmaxima kamen an den Sonnenpolen ebensowohl vor wie an anderen Gegenden der Sonnenoberfläche. Das Netz war auch 1897 und 1898 auf der ganzen Scheibe wahrzunehmen, als am Pole überhaupt keine Fackeln zu sehen waren. Endlich zeigen die Aufnahmen von 1899, selbst wenn Flecken und Fackeln ganz fehlen, das Netz vollständig ausgeprägt über der ganzen Sonnenoberfläche. Dasselbe ist also eine dauernde Erscheinung, unveränderlich im Aussehen wenigstens mehrere Jahre hindurch. „Oft verschmelzen einzelne der isolirten glänzenden Ballen und bilden dann Maschen und Knoten, die bei erhöhter Helligkeit auf der Scheibe der Sonne als Fackeln erscheinen. Zuweilen zeigt sich in der Mitte einer Masche ein Sonnenfleck. Man kann in dem Chromosphärennetz Stellen mit isolirten Lichtballen, solche mit deutlichen Maschen sowie Uebergänge zwischen beiden Formen unterscheiden. Oft haben die Maschen auch eine vieleckige Gestalt, die an gewisse

1) Comptes Rendus Bd. CXXIX p. 1222.

Kraterformen auf dem Monde erinnert. In beiden Fällen, bei den Chromosphärenmaschen und den Rändern der Mondkrater, handelt es sich um erhabene Stellen der Oberflächen dieser Gestirne.“

Das allgemeine Aussehen der Sonnenoberfläche im abgelaufenen Jahre 1899 war sehr einförmig; die Erscheinungen der Flecken und Fackeln waren unbedeutend, wie die in folgender Tabelle mitgetheilte Uebersicht über die Beobachtungen Tacchini's in Rom darthun<sup>1)</sup>:

1899	Relative Häufigkeit		Relative Größe		Tägliche Zahl der Flecken- gruppen
	der Tage ohne Flecken	der Sonnen- flecken	der Sonnen- flecken	der Fackeln	
Januar . . .	0·04	5·81	15·85	41·19	1·77
Februar . . .	0·48	3·48	6·13	53·80	0·80
März . . . .	0·08	5·50	22·71	34·32	1·38
April . . . .	0·04	3·12	10·76	50·91	1·60
Mai . . . . .	0·33	2·13	7·24	39·74	0·72
Juni . . . . .	0·05	7·60	19·00	49·09	1·09
Juli . . . . .	0·34	4·90	15·58	61·24	1·21
August . . .	0·96	0·19	0·44	60·50	0·04
September .	0·68	3·22	3·68	12·50	0·51
October . . .	0·50	5·12	8·08	27·50	0·83
November . .	0·42	1·96	4·77	45·96	0·51
December . .	0·17	3·34	8·09	48·91	1·17

Die Beobachtungen, welche Guillaume in Lyon seit Jahren anstellt, ergaben für 1899 folgende Monatssummen der von den Flecken und Fackeln eingenommenen Flächenräume<sup>2)</sup>, jene in Milliontheilen, diese in Tausendtheilen der uns zugewandten Sonnenhälfte ausgedrückt:

1899	Flecken	Fackeln	1899	Flecken	Fackeln
Januar . . . .	646	15·4	Juli . . . . .	376	12·1
Februar . . . .	264	12·5	August . . . .	13	11·2
März . . . . .	475	13·1	September . .	110	5·7
April . . . . .	448	9·6	October . . . .	234	6·1
Mai . . . . .	73	6·1	November . . .	90	5·0
Juni . . . . .	575	15·2	December . . .	243	12·9
Summe	2481	71·9	Summe	1066	53·0

1) Memorie degli Spettroscopisti Italiani Bd. XXVIII, XXIX.

2) Comptes Rendus Bd. CXXIX, CXXX.

Im Jahre 1898 hatten die Flecken einen dreimal und die Fackeln einen doppelt so großen Raum eingenommen als 1899.

Wie fast stets in den letzten Jahren, so hatte auch 1899 die südliche Sonnenhälfte sich durch eine größere Thätigkeit vor der nördlichen ausgezeichnet. Im ersten Halbjahr zählte Guillaume 24 südliche und nur 10 nördliche Flecken; die Fackelsummen verhielten sich wie 47 zu 26. In der zweiten Jahreshälfte kamen auf 21 südliche 15 nördliche Flecken und auf 52 südliche 45 nördliche Fackeln. Nach Tacchini waren die Flecken schon recht nahe um den Aequator zusammengebrängt; in mehr als 20° Breite kam keiner vor. Auch von den Fackeln waren nur wenige in größeren Breiten bemerkt worden.

Besondere Erwähnung verdient hier die von Dr. E. Schulze in Winkel a. Rh. am 17. Nov. 1899 gemachte Beobachtung eines merkwürdigen Sonnenflecks<sup>1)</sup>. Als die Sonne Nachmittags vorübergehend durch Wolkenlücken sichtbar war, stand nahe bei der Mitte der Scheibe ein intensiv dunkler, runder Fleck, dessen Durchmesser auf etwa  $\frac{1}{50}$  des Sonnendurchmessers geschätzt wurde. Am 18. war das Wetter bewölkt, am 19. war von dem Fleck nichts mehr zu bemerken. Am 16. Nov. hatte Schulze die Sonne beobachtet, ohne überhaupt eine Spur von Flecken auf derselben wahrnehmen zu können. Aus der Schnelligkeit des Erscheinens und Wiederverschwindens sowie aus der Schwärze und runden Gestalt des Objectes glaubte Schulze schließen zu können, daß es kein Sonnenfleck sondern ein dunkler Körper vor der Sonne gewesen sei. Von verschiedenen (etwa 10) anderen Seiten gingen daraufhin Mittheilungen ein<sup>2)</sup>, wonach in der That mit stärkeren Fernrohren vom 12. bis 20. Nov. eine Fleckengruppe beobachtet worden ist, die am 17. nahe der Mitte der Sonnenscheibe gestanden hat. Lewitzky in Dorpat beschreibt sie als zusammengesetzt aus zwei Poren und „einem scharfen runden Fleck fast ohne Halbschatten, welcher besonders bei nicht ganz klarem Himmel durch die Schärfe seiner Abgrenzung dem Beobachter auffallen konnte.“ Der Durchmesser des Flecks war etwa 9". W. Winkler in Jena beschreibt in ähnlicher Weise die von ihm am 16. November gefundene Gruppe; am 17.

1) Mittheil. Verein. v. Freunden d. Astronomie Bd. 9. S. 105.

2) Ebenbas. Bd. 10, S. 17.

und 18. war keine Beobachtung möglich, dagegen wurde der große, runde Fleck noch am 19. gesehen. Auch kann Winkler auf Grund früherer Wahrnehmungen Beispiele eines schnellen Auftauchens und Verschwindens kreisrunder und scharfbegrenzter Sonnenflecken anführen; so hat er im Aug. 1891 54 Min. lang ein solches Object verfolgt um festzustellen, daß es kein Planet war sondern ein wirklicher Sonnenfleck. Möglicherweise hat um die Zeit der Schulze'schen Beobachtung eine vorübergehende Verstärkung der dunklen Farbe des Flecks stattgefunden, der zu anderen Stunden und Tagen durch über ihm lagernde helle Gase in seiner Deutlichkeit wesentlich beeinträchtigt gewesen sein könnte.

In letzterer Beziehung besitzen die Beobachtungen großes Interesse, welche P. Fényi in Kalosca an dem großen Sonnenfleck vom Sept. 1898 gemacht hat <sup>1)</sup>. Um 8<sup>h</sup> früh am 2. Sept. mußte der Fleck genau am Ostrande der Sonne stehen; aber selbst um 1<sup>h</sup> 45<sup>m</sup> Nachm. wurde noch nichts von ihm bemerkt, während er zwei Stunden später als starke dunkle Linie schon sehr auffällig erschien. Die betreffende Randstelle verrieth um 1<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> im Spectroskop noch nichts abnormes, dagegen herrschte daselbst um 4<sup>h</sup> heftige eruptive Bewegung. Es erhob sich eine Protuberanz im Lichte der Heliumlinie 667.7 bis zu 128'' Höhe (um 5<sup>h</sup> 3<sup>m</sup>). Am 5. Sept. beobachtete Fényi an einzelnen Stellen über dem Fleck und in seiner Umgebung die Wasserstofflinie H $\alpha$  umgekehrt, das heißt als helle Linie. Diese Stellen erschienen direct betrachtet braun im Gegensatz zur schwarzblauen Farbe des Fleckenkerns. Ähnliche Erscheinungen hatte Fényi an dem letzten Fleck einer großen, im März 1899 vorhandenen Gruppe wiederholt wahrgenommen. Mascari fügt dieser Mittheilung noch die Bemerkung hinzu, daß von ihm die Linien H $\alpha$ , D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> am Kern des großen Februarflecks von 1892 einmal hell gesehen worden sind, womit natürlich eine Abschwächung der Dunkelheit des Kerns verbunden war.

Die Zahl der Protuberanzen hat gegen das Vorjahr keine wesentliche Aenderung erfahren. Den Beobachtungsverzeichnissen Tacchini's <sup>2)</sup> entnehmen wir folgende Angaben:

1) Mem. Spetttr. Ital. Bd. XXVIII p. 109.

2) Ebenbas. Bd. XXIX, XXX.

1899	Zahl der Beobachtungstage	Mittlere Zahl	Mittlere Höhe der Protuberanzen	Mittlere Grundlinie	Größte Höhe
Januar . . .	11	3.91	30.7"	1.2 <sup>0</sup>	50"
Februar . . .	18	1.94	30.6	1.3	44
März . . . .	19	2.16	28.8	0.9	40
April . . . .	17	2.65	30.9	0.8	72
Mai . . . . .	14	1.21	21.4	0.8	30
Juni . . . . .	19	2.68	25.2	0.9	64
Juli . . . . .	26	2.00	26.9	1.2	50
August . . . .	26	1.73	25.2	0.8	54
September . .	24	3.17	33.9	0.8	64
October . . . .	14	3.00	31.2	0.9	60
November . . .	9	1.42	24.3	0.8	63
December . . .	8	2.25	26.3	1.1	30

Es sei daran erinnert, daß die Länge eines Grades am Sonnenrande 12000 km beträgt und die Höhe einer Bogensekunde gleich 720 km ist.

Auf Grund langjähriger Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Sonnenfleckenperiode und den magnetischen Störungen auf der Erde ist W. Ellis zu einer Reihe werthvoller Ergebnisse gelangt<sup>1)</sup>. Die Aufzeichnungen des Erdmagnetismus schließen hauptsächlich die Wirkungen zweier Erscheinungen ein, die tägliche, mit dem Sonnenstande im Zusammenhang stehende solare Variation und zweitens unregelmäßige „magnetische Störungen“. An Tagen mit ruhigem Magnetismus ist nur die Variation vorhanden; aber an den meisten Tagen wird diese von kleineren oder größeren Störungen begleitet. Die tägliche Schwankung der Declination und der Horizontalkraft, bei deren Ermittlung nur ungewöhnlich große Störungen ausgeschlossen worden sind, variiert in Periode und in Stärke in naher Uebereinstimmung mit der Variation der Fleckenhäufigkeit und zwar während des ganzen untersuchten Zeitraumes von 1848 bis 1897. Diese Beziehung bleibt auch bestehen, wenn nur Tage ohne jede, also auch geringe magnetische Störungen berücksichtigt werden, sie ist also eine Eigenschaft der normalen täglichen Variation. Betrachtet man anderseits die magnetischen Störungen für sich, gesondert von der täglichen Variation, so

1) Monthly Notices Bd. LX p. 142.

findet man auch bei ihnen eine Beziehung zur Fleckenhäufigkeit mehr oder weniger deutlich ausgesprochen; sie ist in einigen Sonnenfleckperioden auffälliger als in anderen, wie z. B. zwischen der starken magnetischen Thätigkeit und dem Fleckenmaximum von 1870, sowie zwischen der ungewöhnlichen Ruhe und den Fleckenminimis von 1856 und 1879. Die Vorgänge an der Sonnenoberfläche spiegeln sich also, im Ganzen betrachtet, sowohl in der normalen magnetischen Variation wie in den ungewöhnlichen magnetischen Störungen ab. Außerdem zeigt sich noch eine jährliche Schwankung in der Häufigkeit der magnetischen Störungen, mit Maximis um die Zeiten der Aequinoctien und Minimis bei den Solstitien; ein Gegenstück zu dieser, offenbar rein terrestrischen Erscheinung, die wohl von einem Beobachtungsort zum andern wechselt, läßt sich in der Fleckenerscheinung auf der Sonne nicht nachweisen.

Das Vorkommen glühender Kohlenstoffdämpfe in gewissen Schichten der Sonnenatmosphäre ist von Hale durch Beobachtungen vom Jahre 1897 (Jahrb. XXXIV, 10) sehr wahrscheinlich gemacht worden. Die Untersuchung dieser Frage wurde im August 1899 auf der Yerkes-Sternwarte mit einem verbesserten Sonnenspectroskop wiederholt<sup>1)</sup>. Die früher gesehenen Linien im Grün wurden sorgfältig mit denen des Kohlenstoffspectrums verglichen und eine befriedigende Uebereinstimmung constatirt. Dann wurde das Kohlenstoffband im Gelb, das mit der Wellenlänge  $563.54 \mu\mu$  endet, aufgesucht und auch bald gefunden. Das Band im Blau ( $473.72 \mu\mu$ ) war dagegen nicht zu sehen. In dem gelben Bande konnte ein Duzend einzelner Linien erkannt werden; die Linien des grünen Bandes waren so zahlreich, daß eine Zählung nicht möglich war.

Unbekannt ist bis jetzt der chemische Ursprung der grünen Hauptlinie im Coronaspectrum. Die Spectroskopiker haben sie immer für identisch angesehen mit einer Chromosphärenlinie, deren Wellenlänge  $531.70 \mu\mu$  ist. Schon im Vorjahre wurde erwähnt, daß Fowler aus den während der Finsterniß vom 22. Jan. 1898 gemachten Spectralaufnahmen die abweichende Wellenlänge  $530.37 \mu\mu$  hergeleitet habe. Dieses überraschende Ergebnis wird von W. W. Campbell bestätigt<sup>2)</sup>, der bei der

1) Astrophys. Journ. Bd. X p. 287.

2) Ebenbas. Bd. X p. 186.

gleichen Finsterniß mit einem kräftigen Spectralapparat den grünen Theil des Coronaspectrums aufgenommen hat, um die Rotation dieser äußersten Sonnenhülle zu erforschen. An einer zwei Minuten vom östlichen Sonnenrand entfernten Stelle der Corona war die Wellenlänge der Hauptlinie  $530\cdot321\ \mu\mu$  und eine Minute vom Westrande  $530\cdot332\ \mu\mu$ . Der geringe Unterschied würde, wenn er von der Rotation der Corona verursacht wäre, eine Drehungsgeschwindigkeit von  $3\cdot1\ \text{km}$  ergeben, während am Sonnenäquator die Rotation mit einer Geschwindigkeit von  $2\cdot1\ \text{km}$  erfolgt. Nach dem Aussehen der Coronalinie zu schließen trifft eine solche Erklärung aber nicht zu. Die Linie scheint nämlich zusammengesetzt zu sein; auch sind die Enden unscharf, das sonnennähere war überexponirt, das sonnensfernere ist zu schwach. Offenbar herrschen in der Corona mannigfaltige Bewegungen, durch welche die Spectrallinien verschoben und verbogen werden. Solche Bewegungen sind auch leicht erklärlich, da die Eruptionen aus der Sonne, die Protuberanzen oft sehr hoch in die Corona emporsteigen und vielleicht überhaupt das Material zu dieser äußeren Sonnenatmosphäre liefern. Daß die Coronalinie in den Protuberanzspectren nicht gefunden wird, ist kein Gegengrund. Sie stammt vermuthlich von einem sehr leichten Gase, einem Metalloid. Spectrallinien einer solchen Substanz treten neben gleichzeitig leuchtenden Metalllinien bis zum Verschwinden zurück, kommen aber zum Vorschein, wenn letztere verblassen. So zeigten die Kometen 1882 I und II (der Wells'sche und der große Septemberkomet) in ihren Sonnennähen die Natriumlinien, während die Kohlenstoffbänder unsichtbar waren; diese erschienen dagegen allein, als die Kometen in größerer Distanz von der Sonne sich befanden. Nach Lockyer<sup>1)</sup> deuten andere helle Coronalinien, die sich zum Theile auch in Spectren von Sternen und planetarischen Nebeln fanden, auf weitere Gase unbekannten Ursprungs; eine solche Linie besitzt die Wellenlänge  $423\cdot13\ \mu\mu$ . Letztere Linie ist auch von Campbell beobachtet worden, sowie eine weitere bei  $398\cdot72$ ; auch zeigen die Aufnahmen bei der Finsterniß von 1898, daß das Licht der Hauptlinie  $530\cdot3$  aus weniger hohen Coronaregionen stammt als z. B. das Licht einzelner Linien der b-Gruppe, deren chemischer Ursprung aber auch nicht anzugeben ist.

1) Proceedings Royal Soc. LXIV, 168.



Bestimmtere Resultate über die Natur der Corona wird man von den beiden Sonnenfinsternissen vom 28. Mai 1900 und vom 17. Mai 1901 erwarten dürfen, von denen sich besonders die zweite durch die lange Dauer der Totalität, beinahe 7 Minuten, auszeichnet.

Die Sonnenparallaxe. — Von der Pariser Akademie waren im Jahre 1882 acht Expeditionen zur Beobachtung des Venusdurchgangs ausgesandt worden; dieselben sollten die Momente der inneren und äußeren Ränderberührungen zwischen Sonnen- und Venusscheibe beobachten und während des Vorübergangs photographische Aufnahmen machen. Aus der Vermessung der Aufnahmen wurde schon vor Jahren für die Sonnenparallaxe der Werth  $\pi = 8.77''$  bis  $8.83''$  abgeleitet. Die Reduction der Contactbeobachtungen hat sich stark verzögert. Bouquet de la Gruie giebt jetzt die Resultate an <sup>1)</sup>, die auf Grund neuer Daten für die geographischen Positionen und Höhenlagen der Stationen unter Berücksichtigung der Gestalt der Erde erlangt wurden. Die Beobachtungen des II. und III. Contactes gaben nach verschiedenen Methoden behandelt  $\pi = 8.800''$  oder  $8.807''$  und  $8.780''$ ; als zuverlässigster Werth wird der erste zu betrachten sein, der auf  $0.01''$  genau sein dürfte. Die erste Berührung beim Beginn und die letzte beim Ende des Durchganges wurden von den Beobachtern sehr ungenau aufgefaßt. Die Werthe von  $\pi$  widersprechen sich stark und nur durch Zufall stimmt das Mittel  $8.78''$  mit den obigen Zahlen überein. Das Hauptresultat der französischen Beobachtungen des letzten Venusdurchgangs, nämlich

$$\pi = 8.800'' \pm 0.010''$$

harmonirt aufs beste mit den als die zuverlässigsten anzusehenden Bestimmungen der Sonnenparallaxe, namentlich mit Gill's Ergebniß aus den Beobachtungen einiger kleinen Planeten (Jahrb. XXXIV, 18, XXXI, 14). In Zukunft wird der Planetoid Eros die besten Gelegenheiten zu einer noch genaueren Ermittlung dieser wichtgen Größe bieten, und zwar ist gerade im Herbst 1900 der Lauf dieses Gestirns sehr günstig. Am 12. Oct. geht seine Distanz von der Erde unter  $0.5$  und Ende Dec. erreicht sie für diese Erscheinung ihr Minimum  $0.315$  Erdbahnradien. Die

1) Comptes Rendus Bd. CXXIX p. 986.

Parallaxe des Erds wird daher bis zu 28'' anwachsen, während bei Venusdurchgängen nur die Differenz der Venus- und Sonnenparallaxe mit höchstens 23'' beobachtet werden kann und das unter mißlichen Verhältnissen und nur während weniger Stunden. Dagegen bleibt die Erdsparallaxe größer als 23'' vom 7. Nov. 1900 bis Mitte Februar 1901.

### Die Planeten und ihre Monde.

**Mercur.** — Die Masse dieses Planeten suchte G. W. Hill auf eine neue Art zu bestimmen <sup>1)</sup>, da eine Ermittlung aus den Störungen, welche Mercur auf Planeten und besonders auf den Ende'schen Kometen ausübt, widersprechende Resultate geliefert hat. Wenn etwas wahres an der Nebularhypothese ist, sagt Hill, dann müßten die vier Planeten Mercur, Venus, Erde und Mars, sowie der Mond ungefähr dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen. Nimmt man noch an, daß bei allen das nämliche Gesetz über die Aenderung der Dichte vom Mittelpunkt bis zur Oberfläche herrscht, so erhält man die Mercurmasse, bezogen auf die Masse der Sonne:

im Vergleich mit dem Monde = 1 : 9 700 000

„ „ „ dem Mars = 1 : 11 800 000

„ „ „ der Erde = 1 : 12 500 000

„ „ „ der Venus = 1 : 13 100 000

Nimmt man den Mond aus, so bemerkt man eine allmähliche Abnahme des Massenwerthes vom Mars an bis zur Venus und könnte als wahrscheinlichsten Werth den 13- bis 14 millionten Theil der Sonnenmasse annehmen. Bäcklund's letzte Berechnung der Mercurmasse aus der Bewegung des Ende'schen Kometen ergab  $m = 1 : 9.7$  Millionen, wogegen Newcomb in seinen neuen Commentafeln den Werth 1 : 6 Millionen angenommen hat.

Ueber das Aussehen des Planeten und über seine Rotationszeit ist nichts neues mehr bekannt geworden; dafür verbreitete ein Telegramm des Directors der Sternwarte Pulkowa über den Planeten

1) Observatory Bd. XXII p. 139.

Venus die Nachricht, daß es Velopolsky durch vier Spectralaufnahmen gelungen sei, eine kurze Rotationsdauer nachzuweisen. Damit ist der langwährende Streit endgiltig erledigt, ob die Venus, wie Schiaparelli behauptet hat, der Sonne immer nur die nämliche Seite zuwende, oder ob sie, was durch die im Vorjahre (Jahrb. XXXV, 12) erwähnten Beobachtungen Brenner's und Billiger's schon so gut wie sicher gestellt worden ist, ähnlich rasch wie die Erde und Mars sich um ihre Ase drehe. Wir erwähnen hier noch kurz, daß auch P. Adolf Müller, Director der Privatsternwarte auf dem Gianicolo in Rom, in einer gründlichen Studie über die bisherigen Venusbeobachtungen zur Verwerfung der Gleichheit von Rotation und Umlaufszeit der Venus (224 Tage) gelangt ist <sup>1)</sup>. Er weist darauf hin, daß zeitweilig der Wollenschleier dieses Planeten sich so weit gelichtet hat, daß man Theile der wirklichen Oberfläche zu sehen bekam, die zur Rotationsbestimmung gut brauchbar waren, während zu anderen Zeiten der überall gleichmäßig verhüllte Ball keinerlei Veränderung und Drehung verrieth.

Die Erde. — Im vorigen Jahr (S. 19) wurden hier die schaukelnden Seespiegelschwankungen am Genfersee („Seiches“) erwähnt. R. Schulz in Gmunden macht nun die Mittheilung <sup>2)</sup>, daß er solche Bewegungen auch am Gmundnersee beobachtet hat. „Letzteres geschah zuerst mit freiem Auge beim Ablesen des Pegels und erhielt sodann seine Bestätigung durch das Diagramm, welches ein beim Ausfluß der Traun aufgestellter Limnograph liefert. Der See zeigt zuweilen dem Auge eine spiegelglatte Fläche, befindet sich aber in der That nie vollkommen in Ruhe. Die Schwankungen bewegen sich in Amplituden von wenigen Millimetern bis 12 cm und treten mit ziemlicher Regelmäßigkeit auf, indem gewöhnlich fünf auf eine Stunde entfallen. Die oberen und unteren Curvenenden sind mitunter spitz oder abgerundet, so daß im letzteren Falle schöne Schlangenlinien entstehen.“

Auch die feste Erde befindet sich fast stets im Zustand des Zitterns oder Bebens, der plötzlichen oder sehr langsamen Verschiebung. In einem interessanten Werke <sup>3)</sup> hat John Milne

1) Accad. dei Nuovi Lincei, Memorie Bd. XVI.

2) Globus Bd. 75 S. 216.

3) Seismology, London 1899.

die Bewegungen der Erdrinde behandelt. Mit der fortschreitenden Abkühlung des heißen Erdinnern muß die Kruste kleiner werden; so haben wir alle Arten allmählichen Schrumpfens und Verbiegens, andauernde Veränderungen der Gestalt der Meere. Kleine Hebungen und Senkungen des Seespiegels können enorme Verschiebungen der Landflächen begleiten. Der Aufstieg sämtlicher tertiären Gebirgsformationen zu einer mittleren Höhe von 1200 m würde ein Fallen des Meeresniveaus um nur 8 m zur Folge gehabt haben. Die ehemaligen Zeiten starker Vulkanthätigkeit und heftiger Erdbeben fallen, wie Milne erörtert, nahe zusammen mit den Perioden der Bildung der Steinkohlen. Heute sind zahlreiche Erdbebenstationen eingerichtet (so im April 1900 eine neue Station in Straßburg in Elfaß), um die Erschütterungen des Erdbodens zu überwachen und genauer zu erforschen. Diese Erschütterungen werden von dem Ausgangspunkt nach allen Theilen der Erde fortgepflanzt, äußern sich aber an jedem Orte in anderer Weise. In großer Entfernung verzeichnet sich eine solche Störung in Gestalt vorläufiger zitternder Schwingungen (Tremors) von 5 bis 12 Sec. Dauer, während die folgenden deutlicheren Bewegungen Perioden von 20 bis 40 Sec. besitzen. An näheren Orten ist die Bodenschwankung verwickelter. Das erste Erzittern geschieht in Perioden von 0.04 bis 0.2 Sec., die stärkeren etwa 10 bis 20 mm betragenden Bewegungen haben Perioden von 2 bis 2½ Secunden. Den Haupttheil der meisten Aufzeichnungen von Erdbeben bilden Bewegungen von nur 1 bis 1.5 mm Ausschlag; hier ist die Periode 1 Secunde. Den Schluß machen einfache Schwingungen von 1.5 bis 4 Sec. Dauer gleich den Wellen des Oceans nach einem Sturme.

Die Fortpflanzung der Erdbeben, etwa von dem vielerseütterten Japan nach Westeuropa nimmt ihren Weg durch das Erdinnere. Milne stellt eine Anzahl von beobachteten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten zusammen. Rechnet man die Zeit vom Moment der ersten Bemerkbarkeit und die Entfernung vom Ort dieser ersten Wirkung eines Bebens, entweder längs der Erdoberfläche in Grad eines größten Kreises oder aber quer durch die Erde längs einer Sehne (oder des Durchmesser) des Erdballs, so hat man folgende Mittelwerthe für die Geschwindigkeit, mit der sich die ersten Erschütterungen (Tremors) fortpflanzen:

Entfernung vom Ursprung		Geschwindigkeit in 1 <sup>s</sup> Länge der	
Oberfläche	Sehne	Oberfläche	Sehne
20°	2200 km	2 - 3 km	2—3 km
50	5500	5	5
80	8800	8	7.5
100	11 000	10	8.8
120	13 200	12	10
160	17 700	16	10.5

Viel langsamer breitet sich die bestimmtere Hauptbewegung beim Erdbeben aus, die nach dem Vorübergang der „Tremors“ einsetzt; für sie hat man Geschwindigkeiten von nur 1 bis 3 1/2 km festgestellt. So kann man aus der Zeit zwischen den Tremors und dem Beginn der Hauptausschläge einen Schluß auf den Ursprungsort eines Bebens ziehen. Wie sich alle diese Wellen fortpflanzen, ist unbekannt. Daß sie sich überhaupt so weit ausbreiten, wird nur unter der Annahme verständlich, daß die Stoffe im Erdinnern viel elastischer sind als der beste Stahl. Allein eben diese große Elasticität sucht man vergebens an den Gesteinen der uns zugänglichen Theile der Erdrinde. Hier wie bei so manchen Erscheinungen des Sternhimmels versagt der Laboratoriumsversuch, dessen Ergebnisse nur „beschränkte Denker ohne Modification oder Einschränkung auf alle Phaenomeene des Weltalls anzuwenden gewöhnt sind.“

Eine wichtige Folgerung ergiebt sich aus Milne's Zahlen-tabelle für die Zahl  $s$  der Stöße, deren Stärke zu ihrer Aufzeichnung auf einen Seismographen hinreicht, an einem  $n$  Kilometer vom Epicentrum eines bedeutenderen Bebens gelegenen Ort und zwar um  $t$  Tage nach Eintritt dieses Ereignisses. John Perry findet nämlich die Formel 1):

$$s = 117 : \left( e^{\frac{t}{31}} + \frac{n}{43} \right)$$

Eine gewaltige Menge von Arbeit ist schon auf die Aufsuchung von Periodicitäten in den Erdbebenercheinungen verwendet worden. Es scheint, daß seismische und barometrische Maxima zusammenfallen und daß aus diesem Grunde, vielleicht auch wegen der Schneeanhäufungen die Erderschütterung lebhafter

1) Nature Bd. LIX p. 98.

im Winter als im Sommer erfolgt, trotzdem Sommerbeben größere Zerstörungen anzurichten scheinen. Der Einfluß des Mondes auf die Erdbeben ist noch nicht erwiesen, ebensowenig können die jährlichen oder halbjährlichen Perioden als gesichert gelten. Auch eine Wirkung der Gezeiten des Meeres ist nicht zu erkennen.

Den Hauptstörungen des Seismographen an Stationen, die weit vom Erdbebenzentrum entfernt sind, folgen in der Regel noch andere Störungen, welche die ersteren in sehr ausgeprägter Form in bestimmten Zwischenräumen, aber mit abnehmender Intensität wiederholen. John Milne nennt sie Erdbeben-Echos<sup>1)</sup>, insofern diese rhythmischen aber schwächer werdenden Impulse der erlöschenden Erschütterung anscheinend eher von Reflexionen als durch Interferenz erzeugt werden. Solche Echos zeigen sich auf der Aufzeichnung, welche ein Seismograph auf der Insel Wight von dem Erdbeben im südlichen indischen Ocean vom 31. Aug. 1898 geliefert hat, sowie bei einem anderen sehr starken Beben vom 29. Juni 1898, das drei Stunden währte und wohl die ganze Erde in Zittern versetzte. Eine lange Reihe von Vorläufern der Haupterschütterung auf Wight deutet auf große Entfernung des Centrums. Die Hauptstörung zeigt über vierzehn Maxima der Bewegung in schöner symmetrischer Anordnung. Zwischen diesen Bewegungen und den ersten, plötzlich einsetzenden „Antworten“ besteht nur eine schwache Ähnlichkeit. Aber die Wiederholungen gleichen sich unter einander in Form der Ausschläge wie in der Zeitfolge auf's Genaueste. So zeigt die Linie, welche der Seismograph aufzeichnete, zuerst eine dreieckige Verbreiterung; dasselbe Dreieck folgt im zweiten „Echo“. Beidemal erweitert sich hierauf die Linie zu einem Oval, worauf nach kurzem Intervall ein zusammenhängendes Doppeloval folgt. Im Ganzen sind es sieben größere Ausschläge, die in der zweiten Wiederholung im Vergleich zur ersten an Breite abgenommen haben. Die Zwischenzeiten zwischen correspondirenden Ausschlägen betrugen 28 bis 31 Min.; die Erschütterung könnte in dieser Zeit mehrere tausend Kilometer zurückgelegt haben zwischen Regionen, welche die Erdbebenwellen ähnlich zurückwerfen, wie die Schallwellen von Wänden reflectirt werden.

---

1) Nature Bd. LIX p. 368.

Der japanische Erdbebenforscher Mori hat auf den seismographischen Aufzeichnungen der zahlreichen Erdbebenstationen seines Heimathlandes die den Hauptstörungen vorangehenden „Tremors“ näher untersucht<sup>1)</sup>. Die Dauer dieser Erztitterungen ist unabhängig von der Größe der gestörten Fläche. Dagegen nimmt bei starken Beben, die von Punkten in 100 bis 1000 km Entfernung stammen, die Dauer für je 100 km Distanzzunahme um 15 Secunden zu. Ist die Dauer der Erztitterung an mindestens zwei Stationen bestimmt worden, dann läßt sich die Localität des Erdbebens oder der darüber liegende Punkt der Erdoberfläche, das Epicentrum berechnen. Die Aenderung der Dauer des Erztitterns erklärt Mori durch die Annahme zweier Wellensysteme im Erdboden, die sich mit ungleichen Geschwindigkeiten fortpflanzen. Aus den Beobachtungen der Erdbeben von Mino-Owari (1891) und Hokkaido (1894) ergibt sich die Geschwindigkeit der Ausbreitung der vorläufigen Erztitterungen zu 2.2 km, die der Hauptstöße zu 1.7 km in der Secunde.

Gemeinsam mit Hirata hat Mori die Erdbebenmessungen zu Miyako vom Juni 1896 bis 1898 untersucht. Von den 25 Beben, die in Betracht gezogen sind, hatten 6 ihren Ursprung in dem Bergland westlich von Miyako (39° 38' nördl. Br., 141° 59' östl. L.), die übrigen im Stillen Ocean, und zwar ist ein Punkt 1° östl. von Miyako das Hauptcentrum, von dem aus die meisten nordjapanischen Erdbeben ausgehen. Die Dauer der Beben verhielt sich direct wie die Größen der gestörten Flächen und umgekehrt wie der Abstand der Station vom Ursprungs-orte. Die mittlere Dauer der verticalen Componente beträgt etwa  $\frac{4}{5}$  von der der horizontalen Componente. Die Periode der Hauptbewegung in beiden Componenten beläuft sich auf 0.5 bis 1.7 Sec. für die langsamen Schwingungen, auf 0.12 bis 0.15 Sec. für die Wirbel. Die Constanz der letzteren Periode bei allen Erdbeben dieser zwei Jahre ist bemerkenswerth. In zwei Fällen konnten die Epicentra und die Tiefen des Erdbebenursprungs ermittelt werden; diese betrugen 15 bezw. 9 km.

Auf eine interessante Darlegung der „Fortschritte der Erdbebenforschung“ von Dr. Greim<sup>2)</sup> sei hier kurz hingewiesen. Erwähnenswerth ist auch eine Zusammenstellung „unechter Erd-

1) Nature Bd. LX, p. 431.

2) Globus Bd. 75. S. 153.

beben“ von Charles Davison<sup>1)</sup>. So wurde das Abfeuern großer Geschütze, Fälle großer Meteoriten (25. Jan. 1894, 20. Nov. 1887), Ablösungen von Felsmassen wiederholt für Erdbeben gehalten. Davison giebt die Merkmale an, welche derartige, theilweise von Menschenhand bewirkte Erschütterungen von wirklichen Erdbeben zu unterscheiden gestatten.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen die Erdbeben im sächsischen Vogtlande<sup>2)</sup>. Von 22 Erdererschütterungen, die in den Jahren 1874 bis 1897 stattgefunden haben, kamen 16 auf die Herbst- und Wintermonate von Mitte September bis Anfang März und die übrigen 6 auf die Monate Mai und Juli. Von den 12 durch größere Stärke sich auszeichnenden Beben fielen gar 10 in das Winterhalbjahr. In den anderen Theilen des Königreichs Sachsen sind noch weitere 16 Erdbeben im genannten Zeitraum verzeichnet worden, und zwar 13 im Winterhalbjahre. Auch die Tageszeit spielt eine bedeutende Rolle, indem 31 unter den 36 sächsischen Erdbeben in den Stunden von 8 Uhr Abends bis 8 Uhr Morgens eintraten. Selbst die Häufigkeit der Einzelstöße erweist sich in den Nachtstunden wesentlich größer als in den Tagesstunden.

Ueber den Zustand des Erdinnern hat J. N. Wolbriich<sup>3)</sup> eine, die zuverlässigsten geologisch-physikalischen Forschungsergebnisse berücksichtigende Darstellung geliefert. Gegen den Mittelpunkt der Erde hin wächst die Temperatur zu solcher Höhe, daß dort nur ein völlig in einzelne Atome zerfallenes Gas existiren kann. In Folge des hohen Druckes besitzt dieses Gas eine Dichte wie ein flüssiger oder selbst starrer Körper. Der innerste Gasball ist von einer Schicht umhüllt, in welcher die Temperatur um so viel herabgegangen ist, daß sich die einfachen Atome zu Molekülen vereinigen können; hier finden sich chemisch verschiedene Gase, alle aber noch in überkritischen Aggregatzustande. Indem nach außen hin die Temperatur immer weiter sinkt, folgt eine Schicht von Gasen in gewöhnlichem Zustande, dann beginnen diese nach einander flüssig zu werden, sie bilden erst ein dünnflüssiges Magma, das allmählich in einen dickflüssigen Zustand, einen Silikat-Magmateig übergeht. Diese Schicht wird von der zusammen-

1) Nature Bd. LX p. 139.

2) Prometheus Bd. 11 S. 414.

3) Bull. der Prager Akademie 1898, nach Globus Bd. 76, S. 174.



hängenden, unten noch plastischen, oben völlig starren Erbrinde überlagert, in die noch locale Schmelzherde vulkanischer Gesteine eingebettet sind. Ueber die Mächtigkeit der verschiedenen Schichten läßt sich nichts sicheres sagen, da man nicht weiß, nach welchem Gesetze die Temperaturzunahme nach der Tiefe erfolgt. In neuerer Zeit wollten manche Geologen und Astronomen den Zustand des Erdinnern als vollkommen starr und unelastisch erklären; allein erstens deutet die Fortpflanzung der Erdbeben auf eine ziemlich hohe Elasticität des Erdinnern, zweitens muß beim Erkalten des ursprünglich gasförmigen Erdballes in der Tiefe bereits eine solche Dichte geherrscht haben, daß die verflüssigten und später schlackenartig erstarrten Theile oben schwimmen konnten. Daß die Gezeiten an der festen Erdoberfläche unmerklich sind, ist kein Beweis für einen starren Kern. Die Gezeiten des Meeres erreichen ihre Höhe zum Theil durch Summirung der Wirkung, zum Theil in Folge des Widerstands der Ufer. Beim festen Boden müßten, falls Gezeitenbewegungen eintreten sollten, unvergleichlich stärkere Hindernisse (der Cohäsion) überwunden werden und für diesen Zweck wechselt die Richtung der die Gezeiten verursachenden Kräfte viel zu rasch.

Immerhin sind Bewegungen des Erdbodens, die mit der Stellung von Sonne und Mond zusammenhängen, wahrzunehmen und z. B. durch das Horizontalpendel von Rebeur-Paschwitz (Jahrb. XXIX, 21) nachgewiesen worden. Mit einem anderen, Geobarymeter genannten Apparate hat F. W. Pfaff in München Erscheinungen verwandter Natur, Aenderungen der Schwerkraft studirt<sup>1)</sup>. Innerhalb mäßiger Grenzen bewirkte an dem Apparat eine Schwereänderung um 0.00925 mg pro 1 kg einen Aus Schlag des Ablesemaassstabes um 1 Theilstrich. Nun haben vierzehn Bestimmungen des Unterschiedes der Anziehungskraft der Erde um Mittag und Mitternacht von Neumondtagen eine durchschnittliche Verschiebung um  $19 \pm 1$  Theilen der Scala gegeben, entsprechend einer Aenderung des Gewichts eines Kilogramms um 0.18 mg oder den 5.5 millionten Theil. Nach der Theorie sollte die Aenderung = 1 : 6 Millionen sein; die Differenz ist also unbedeutend. Sodann bestätigen die Messungen Pfaff's die eigenthümliche Beobachtung, welche v. Sterned mit

1) Zeitschr. d. deutsh. geol. Ges. Jahrg. 1899, S. 125.

feinen Pendelapparaten gemacht hat, daß nämlich die Schwere im Herbst abnimmt bis zu einem Minimum im Januar und dann wieder bis zu einem Maximum im Juli wächst. Wurde das Geobarymeter um 1 m höher aufgestellt, so war die Verminderung der Schwere deutlich zu erkennen, wenn auch numerisch nicht sehr sicher festzustellen. Versuche auf dem Starnberger See lassen es möglich erscheinen, mit diesem Apparate auch die Schwere auf dem Ocean und damit auch hier die wahre Gestalt des Erdkörpers (des Geoids) zu ermitteln, wo Pendelbeobachtungen unmöglich sind.

Ueber den Boden der Oceane hat John Murray eine Rede in der Versammlung der British Association zu Dover, September 1899 gehalten<sup>1)</sup>. Er berechnet die Flächen mit bestimmten Tiefen wie folgt:

Tiefe	Quadratkilom.
0 bis 180 m	24 000 000
180 „ 1800 „	34 000 000
1800 „ 3600 „	76 000 000
3600 „ 5400 „	196 000 000
über 5400 „	24 000 000

Auffällig ist der schnelle Abfall in den Tiefen zwischen 180 und 1800 m, deren Areal nur wenig größer ist als das der Küstenzone.

Auf den Karten der Challenger-Expedition sind alle Stellen, deren Tiefe mehr als 5400 m beträgt, als „Deeps“ (Abgründe) bezeichnet worden. Bis jetzt kennt man 43 solche Depressionen, 24 im Stillen, 3 im Indischen, 15 im Atlantischen Ocean und 1 im Südpolarmeer. Von 250 Lothungen in diesen Regionen ergaben 24 Tiefen von mehr als 7200 m und drei solche über 9100 m.

Die auf verschiedenen Sternwarten andauernd ausgeführten Polhöhenbestimmungen sind wieder von Prof. Th. Albrecht bearbeitet und zur Ableitung des Weges, welchen der Nordpol der Erde beschrieben hat, verwendet worden. Das Ergebnis ist für die Jahre 1895 bis Ende 1899 auf der beifolgenden Figur 1 dargestellt (vgl. Jahrb. XXXIV, 22), auf welcher

1) Nature Bd. LX p. 521.

dem Bogenmaaße  $0.10''$  ein wirkliches Längenmaaß von 3,08 m entspricht.

Der Erdmond. — In dem das vierte Heft ihres photographischen Mondatlas begleitenden Text behandeln Loewy

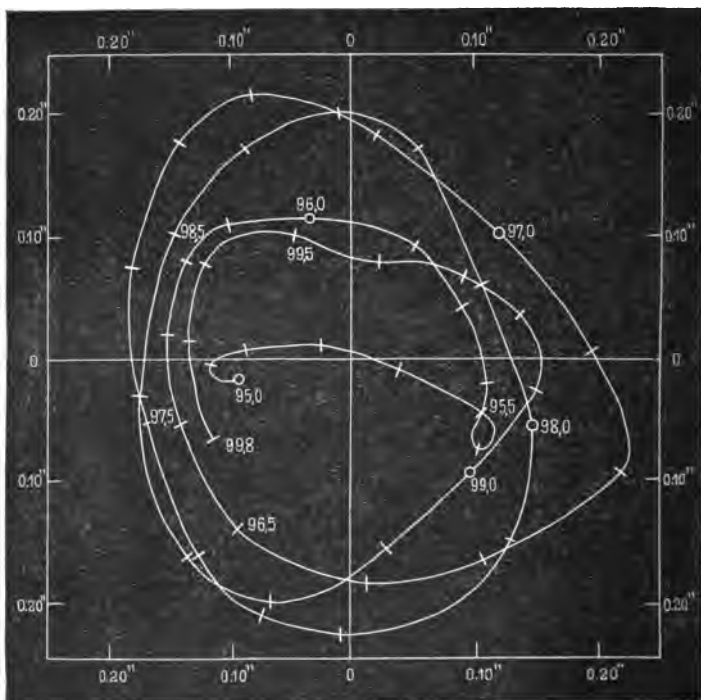


Fig. 1. Bewegung des Nordpols der Erde.

und Puiseux die s. g. Meere des Mondes. Diese weisen hinsichtlich ihres Reliefs eine unverkennbare Ähnlichkeit mit den Flächen auf, welche heute den Grund unserer irdischen Ozeane bilden. Hier finden sich convexe Wölbungen viel häufiger als concave Becken, die zumeist nicht fern von den Meeresküsten auftreten. Ganz übereinstimmend begegnet man an den Rändern der Mondmeere recht ausgesprochenen Depressionen. In beiden

Fällen haben wir Umgestaltungen einer schrumpfenden Weltkugel vor uns, die vor der zerstörenden Wirkung des Regens geschützt ist. Der Regen und die Wasserläufe der Erde sind es, wie heute durch die Geologie erklärt wird, die das Vorherrschende concave Vertiefungen auf der Erde bewirken. Um in den erhöhten Oberflächentheilen von Mond und Erde Aehnlichkeiten zu erkennen, müssen wir Kettengebirge des Mondes, die frei von vulkanischen Vergingen sind, vergleichen mit irdischen Gebirgen neuerer Entstehung, die ihren ursprünglichen Bau noch einigermaßen rein und unverwischt erhalten haben. Sowohl an den Bergketten, die den Mondmeeren entlang ziehen, wie an jenen, welche das Mitteländische Meer einschließen, nehmen wir einen steilen Abfall gegen die innere Einsenkung und eine schwache Abflachung gegen außen wahr. Der Gegensatz des Gefälles ist auf dem Monde oft so klar, daß man den Einbruch eines Stückes der Oberfläche voraussetzen darf, ohne erst an der Schichtung des Gesteins der niedergefunkenen und stehengebliebenen Gebirge den ehemaligen Zusammenhang beobachtet zu haben, was einstweilen ja auch unmöglich wäre.

Derartige Einbrüche müssen auf der östlichen Seite des Mondes, nach der bedeutenderen Entwicklung der dortigen Meere zu schließen, früher eingetreten sein als auf der westlichen Seite. Daraus würde folgen, daß dort größere Gasmengen sich unter der Mondrinde befanden, die ihrer Ausdehnung und ihrem Durchbruche geringeren Widerstand leistete. In der That haben sich auf der Ostseite Kraterschlünde in größerer Zahl auf den Flächen der Meere geöffnet und Strahlensysteme, die nach allen Richtungen verlaufen, wurden von den vulkanischen Kräften erzeugt. Nothwendiger Weise hat diese Entwicklung einen großen Zeitraum beansprucht; vermuthlich haben jene östlichen Meeresebenen, die vor denen des Westens erstarrt sind, schon lange eine von der jetzigen nur wenig verschiedene Gestalt angenommen.

Die Entstehung der Meere wird eingeleitet durch das Einsinken eines ausgebreiteten Gebietes, das bald durch eine kreisähnliche Bruchlinie abgegrenzt wird. Diese Furche bezeichnet in der Regel noch nicht die endgiltigen Umrisse des Meeres. In einigen Fällen ist die eingesunkene Scholle gänzlich von Ueberfluthung durch hervordringende Faven frei geblieben, bei anderen Senkungen wurde nur der mittlere Theil überschwemmt, während

noch andere sich vergrößerten durch den Anschluß von Streifen längs ihrer Ränder. Durch solche stufenweise Erweiterungen scheinen die großen „Wallebenen“ ihre gewaltigen Dimensionen erreicht zu haben. Auch nach dem Erstarren eines Meeres oder der dasselbe bedeckenden Ueberschwemmungslaven konnten Senkungen der mittleren Partien noch fortbauern und zur Bildung einer neuen Spalte parallel dem Ufer, wie die erste, führen.

Die neuen wie auch frühere Aufnahmen liefern Beispiele dafür, daß in weiten Wallebenen das Erstarren des flüssigen Inhalts in drei oder selbst vier verschiedenen Niveaus erfolgte, die um mehrere tausend Meter getrennt sind. Verglichen mit den älteren Senkungsgebieten sind die später entstandenen fast sämtlich weniger ausgedehnt, im Innern steiler und in der Form kreisähnlicher. Ferner verrathen die neueren, wie z. B. in dem schon tief eingesunkenen Flur von Congomontan, nichts von einem umgebenden Bodenvulst, der als Anzeichen einer, ihrem Einbruch vorangegangenen Hebung zu deuten wäre. Doch lassen sich mit Sicherheit einige domförmige Aufstrebungen des Mondbodens nachweisen, bei denen das Einsinken der mittleren Partie nicht eingetreten ist. Bei den Wallebenen dürfte eine solche Aufwölbung der Mondrinde durch die eingeschlossenen Dämpfe als Vorläufer ihrer Entstehung die Regel gebildet haben.

Früher schon haben Poewy und Puitsux die mehr oder weniger vollkommene Erhaltung der Wälle und den Grad der Ausfüllung des Innern durch Lavamassen als Mittel zur Bestimmung des relativen Alters der Ringgebirge bezeichnet (Jahrb. XXXIV, 34). In den von hellen Streifen durchzogenen Theilen der Mondoberfläche läßt sich noch auf andere Weise die Zeit der inneren Erstarrung der Wallebenen beurtheilen. Im Altersrange kämen an erste Stelle jene Flächen, die einen gleichmäßig hellen Ueberzug angenommen und bewahrt haben. Darauf folgen solche, in denen man nur etliche schwache bandförmige Streifen bemerkt und zuletzt die ganz rein gebliebenen, die jetzt mit ihrer dunklen Farbe sich von ihrer Umgebung abheben. Dasselbe Kennzeichen belehrt uns auch über die relativen Zeitpunkte der Erstarrung verschiedener Stellen eines Meeres.

Die großen Streifensysteme gehen unterschiedslos über alle Unebenheiten des Bodens hinweg. Daraus wäre zu folgern, daß die gewaltigen Vulkanausbrüche, von denen die Streifen her-

rühren, einer jungen Periode in der Geschichte unseres Trabanten angehören. Die Meere und die Innenflächen der Wallebenen mußten damals schon fast ganz erstarrt gewesen sein. Dieses Verhältniß ist auch für die Frage nach dem Vorhandensein einer Mondatmosphäre von Wichtigkeit. Denn einerseits sind bei diesen Eruptionen große Mengen von Gasen und Dämpfen frei geworden, andererseits verlangt die Verbreitung der vulkanischen Aschen die Annahme eines weiten Lufttransportes über mehr als tausend Kilometer, setzt also eine nicht allzu dünne Atmosphäre voraus. Kann nun die seit den großen Ausbrüchen verflossene Zeit hingereicht haben, um ein völliges Verschwinden der Gas-  
hülle des Mondes zu erklären, fragen Coewy und Puisseux und verneinen sogleich diese Frage. Die bereits erkaltete Mondkruste konnte die Gase nur langsam und schwierig absorbiren. Der Uebertritt der Atmosphäre aus dem Anziehungsbereich des Mondes in den Raum, wie er von Johnstone Stoney auf Grund der kinetischen Gastheorie verlangt wird (Jahrb. XXX, 32) mußte mit der Temperaturabnahme sich immer mehr verzögern und schließlich ganz aufhören. Es sei also immer noch Aussicht vorhanden, die Mondatmosphäre direct nachweisen zu können, sei es durch Dämmerungserscheinungen, wie sie W. F. Pickering beobachtet zu haben glaubt, oder aus Beobachtungen von Sternbedeckungen, bei denen die Refraction in der Mondluft eine Rolle spielen müßte.

Man wird das Vorkommen von Resten der Mondatmosphäre, die aber sehr unbedeutend sein müssen, ohne Bedenken zugeben können. Sicher ist andererseits, daß, je geringer die Anziehungskraft eines Planeten oder Satelliten an seiner Oberfläche ist, desto leichter die Gastheilchen in den obersten Atmosphärenschichten ganz aus seinem Anziehungsbereich enttrinnen können. Dieses Freiwerden würde höchstens durch eine sehr niedrige Temperatur des betreffenden Weltkörpers verhindert. Dann müßten die Gase in großer Dichte auf der Oberfläche lagern und z. B. beim Monde sehr merkliche Lichtabsorptionen im Spectrum und Lichtbrechungen hervorrufen, von denen man aber kaum Spuren für nachgewiesen halten kann. Allzu niedrig könnte die Lufttemperatur auf dem Monde nicht sein; sie muß wenigstens am Tage an dem auf mehr als 100° C erhitzten Mondboden (Jahrb. XXXV, 29) sich ebenfalls erwärmen. Außerdem ist nicht zu vergessen, wie das von

allen Gegnern der Stoney'schen Theorie geschieht, daß fortwährend Meteore die oberen Atmosphärenschichten der Planeten durchfurchen und locale Erhitzungen bis zu sehr hohen Temperaturen erzeugen, welche genügen werden, manches leichte Gasmolecul in den Raum hinaus zu schleudern. Das Verschlucken von Gasen durch die Gesteine an der Oberfläche eines Himmelskörpers oder die chemische Bindung sind nur unvollständige Aushilfsmittel, das Verschwinden von Gasen aus einer Atmosphäre zu erklären. So könnte man wohl sagen, der Wasserstoff, der einst frei in der Gashülle des Erdballs vorhanden sein mußte, ist dieser in Folge seiner starken Verwandtschaft zu andern Elementen entzogen worden und gänzlich in chemische Verbindungen übergegangen. Aber warum fehlt das so gut wie ganz inactive Helium in der Erdatmosphäre, trotzdem es dieser an so manchen Stellen der Erde beständig zugeführt wird?

Sind die photographischen Aufnahmen für die Geschichte der Entstehung der Mondoberfläche von großem Werthe, so ist ihr Nutzen doch noch viel bedeutender hinsichtlich einer genauen Topographie. So hat man die Positionen einzelner Punkte viel genauer auf den Platten als durch directe Beobachtung am Fernrohr bestimmen können; allerdings sind erst wenige derartige Versuche gemacht, die aber als vielversprechend gelten dürfen. Sodann hat L. Weinert Karten seines Prager Mond-Atlas, die durch photographische Vergrößerungen von Aufnahmen der Pariser und der Pulksternwarte hergestellt sind und den Mond in einem Maaßstabe von etwa 4 m für den Durchmesser abbilden, zu Höhenmessungen von Mondbergen herangezogen<sup>1)</sup>. Das Princip beruht einfach in der Messung von Schattenlängen und der Berechnung des Standes der Sonne im Moment der Aufnahme. Als Beispiel führt Weinert den Berg Pico südlich von Plato an. Er findet dessen Höhe über der Umgebung im Osten gleich 2179 m und gegen die Westgegend 2169 m. Ein Fehler in den gemessenen Schattenlängen im Betrag von 0.5 mm würde eine Aenderung der abgeleiteten Höhe um 72 m bei der einen Aufnahme und um 104 m bei der andern bewirken. Mädler hat diesen Berg mehrmals gemessen und die Höhe im Mittel gleich 2069 m erhalten. Die Messungen von Schröter und

1) Sitzungsberichte der Wiener Acad. Abth. IIa. Bd. 108 S. 58.

Zul. Schmidt liefern vereinigt 2317 m, doch stimmen die Grundzahlen, auf denen diese Mittelwerthe beruhen, ziemlich schlecht unter einander.

Besteht so die Aussicht, die Berg Höhen auf dem Monde viel genauer als bisher kennen zu lernen, so wird andererseits der Mangel eines einheitlichen Niveaus auf dem Monde um so fühlbarer. Die irdischen Höhenangaben beziehen sich alle auf den Meeresspiegel. Beim Monde dagegen können wir nur die Höhe eines Punktes über seine nächste Umgebung ermitteln. Da unser Trabant der Erde immer dieselbe Seite zuwendet, abgesehen von den kleinen Schwankungen der „Vibrationen“, so sind wir über seine Figur überhaupt sehr im Ungewissen. Man findet in vielen astronomischen Werken die von Hansen aus gewissen Beobachtungen gefolgerte Behauptung angeführt, daß der Mittelpunkt der Gestalt um 59 km der Erde näher sei als der Schwerpunkt. Daraus wurden dann weitere Schlüsse gezogen über die etwaige Verschiedenheit der Beschaffenheit der uns zugewendeten und der unsichtbaren Mondhalbkugel. Erstere sollte wegen ihrer hohen Lage weit über die Atmosphäregrenze emporragen und deshalb eine leblose Einöde sein, während auf der anderen, so zu sagen tiefliegenden Seite Luft, Wasser und Organismen vorkommen könnten. Durch eine neue Untersuchung von hoher Bedeutung hat Prof. Franz uns die wahre Gestalt des Mondes kennen gelehrt<sup>1)</sup>, indem er die Höhenlagen zahlreicher Stellen der Mondoberfläche, d. h. die Abstände dieser Punkte vom Mondmittelpunkt bestimmte. Bewegt sich der Mond in der Gegend seiner Erdferne, also langsamer als im Durchschnitt, dann bringt die stets gleichförmige Rotation ein Voreilen der Oberfläche, in der Bahngegend der Erdnähe jedoch ein Zurückbleiben gegen die mittlere Lage hervor. Von der Erde aus sehen wir im ersteren Falle alle Formationen nach Westen, im letzteren nach Osten verschoben; dort kommt am Ostrande und hier am Westrande ein Stück der abgewandten Mondhalbkugel zum Vorschein. Ebenso entstehen kleine Schwankungen in nord-südlicher Richtung.

Je weiter nun ein Punkt der Mondoberfläche vom Schwerpunkt des Mondkörpers absteht, desto längere Strecken legt er in Folge der genannten Vibrationsbewegungen zurück. Diese Ver-

1) „Königsberger Beobachtungen“ 38. Band.



schiebungen erscheinen uns in der Mitte der Mondscheibe am stärksten, während sie nach dem Rande zu durch die Perspective immer mehr verkürzt werden. Franz hat daher in den Randregionen acht auffällige Punkte ausgewählt und mit dem Königsberger Heliometer ihre Lage sehr genau bestimmt. Durch dieses Vieleck war zugleich die jeweilige Mitte der Mondscheibe festgelegt. Der Einfluß der Libration auf die Lage der acht Punkte ist, wie gesagt, gering und läßt sich mit größter Genauigkeit berechnen. Mißt man daher die Positionen anderer Punkte in Bezug auf dieses Vieleck, so geschieht im Wesentlichen dasselbe, als ob man die Messungen auf den geometrischen Rand des Mondes bezogen hätte. Der wirkliche Rand eignet sich nicht zu diesem Zwecke, weil er unregelmäßig gestaltet ist und seine Umrisse sich fortwährend verändern.

Franz benutzte zu solchen Messungen fünf von der Licksternwarte ihm überlassene Mondphotographien. Das Ergebnis bestätigt vollständig die Ansichten, welche Poenry und Puiseux ausgesprochen haben, daß die Meere des Mondes eingesunkene Stellen sind. In dem weiten Oceanus Procellarum, der noch größer ist als die Hälfte von Europa, sowie im anschließenden Mare Rubium liegt der Grund um mehr als 2500 m unter dem Niveau, das einem mittleren Mondradius entspricht. An der tiefsten Stelle, 5000 m, befindet sich ein Berggring von 100 km Durchmesser, der aber theilweise unterbrochen ist. Offenbar lag hier ehemals ein großes Ringgebirge, von dessen Wall jetzt nur noch die höchsten Erhebungen sichtbar sind, während alles übrige mit dem ganzen Innern begraben ist unter erstarrten Lavamassen. Am Südrande dieser Ruine liegt eine kleine 15 km messende Ringebene, deren Wall stellenweise noch eine Höhe von 430 m über die Umgebung erreicht. Der prächtige Krater Copernicus erhebt sich auf einer Fläche, die 2000 m unter dem Mittelniveau liegt. Von da an steigt der Mondboden gegen die Mondmitte hin allmählich an und erreicht bei dem Ringgebirge Bode eine Höhe von über 3000 m. Direct an diese Hochregion grenzt aber im Westen wieder eine bedeutende Tiefe, die in der Gegend des Rithicus etwa — 1600 m beträgt. Dazwischen liegt die Mitte der uns zugewandten Halbkugel fast genau im Mittelniveau. Ferner befindet sich nahe bei diesem Gebiete des Uebergangs von beträchtlicher Höhe zu einer bedeutenden Senkung die rillen- und

schluchtenreiche Region Triesneder-Hyginus, in welcher noch in jetziger Zeit Veränderungen der Mondoberfläche von den namhaftesten Mondforschern für sicher nachgewiesen erachtet werden (Jahrb. XXXIII, 39). Ungefähr 150 bis 200 km nordwestlich von Räticus stehen die Ringgebirge Gobin und Agrippa wieder auf einem normalen Niveau, worauf in gleicher Richtung ein weiteres Ansteigen erfolgt, bis beim Julius Caesar, 450 km nordwestlich vom Räticus ein Niveau von 3300 m herrscht. Aber schon 100 km nördlich von dieser Hochregion liegt eine Tiefe von 3100 m unter dem Mittelniveau, worauf durch die Bergkette des Sämus getrennt das gleichfalls sehr tiefe Mare Serenitatis folgt. Bei dem auch im Verdachte der Veränderung stehenden kleinen Krater Pinnó maßt Franz eine Tiefe von 3500 m unter Normalniveau. Ueberhaupt liegt fast die ganze Nordhälfte der sichtbaren Mondhalbkugel zu tief, wogegen die sehr gebirgige Südhälfte über das mittlere Niveau emporgehoben ist. Der vom Mondmittelpunkt zur Gegend des Tycho führende Halbmesser wäre um sechs Kilometer länger als der Radius zum Pinnó. Der Mondkörper weicht also nicht unerheblich von der Kugelgestalt ab, auch wenn man von den mehr zufälligen Rauigkeiten der Oberfläche, Bergen und Thälern ganz abieht. Eine eigentliche Verlängerung des Mondes an dem unserer Erde zunächst liegenden Punkte, an der Mitte der uns zugewandten Seite, existirt aber nicht, oder wenn sie existirt, kann sie nur unbedeutend sein. Nach der Darwin'schen Theorie der Gezeiten konnte der Fluthberg auf dem Monde nur eine Höhe von 130 m erreichen, ein im Vergleich zu den sonstigen Bodendeformationen unseres Trabanten verschwindender Betrag. Solche Untersuchungen, wie sie von Franz angestellt worden sind, erfordern zwar sehr viel Mühe und Sorgfalt, sie allein jedoch gewähren uns die Möglichkeit, weit auseinander liegende Gebiete der Mondoberfläche auf ein Normalniveau zu beziehen; sie bilden also so zu sagen den Anfang zu einem Nivellement des Erdbegleiters.

Mars. — V. Cerulli hat, wie bereits berichtet (Jahrb. XXXV, 32), die geradlinigen oder regelmäßig gekrümmten „Kanäle“, die Schiaparelli auf dem Mars zuerst entdeckt hat, als bloße optische Erscheinung erklärt, während in Wirklichkeit auf dem Planeten kleine dunkle Flecken je nach ihrer Gruppierung den Eindruck von „Seen“ oder „Däsen“ oder breiteren und schmaleren

Streifen, „Meerengen“ und „Kanälen“ hervorrufen. Im Winter 1898 auf 1899 sind ihm wieder mehrere Beobachtungen<sup>1)</sup>, wonach in der That die Anzeichen der Auflösbarkeit dieser Gebilde in die elementaren Fleckchen nicht fehlen. Betrachtet man nämlich eine solche Linie sehr aufmerksam und bei voller Lustruhe, so sieht man zu beiden Seiten derselben neue Einzelheiten auftauchen, deren Existenz man einige Minuten vorher gar nicht ahnte. Das Auge vermag sie allerdings nicht näher zu definiren, dazu sind sie viel zu klein und matt. Aber bei diesen Bemühungen recht scharf zu sehen, bemerkt man, daß die ursprüngliche Linie verschwunden ist. Beim Nachlassen der momentanen Anspannung des Auges kommt sie wieder zum Vorschein. Uebrigens ist auch von Gledhill an einem ausgezeichneten 9zöll. Refractor mit dreilinsigem Objectiv auf dem Jupiter eine ähnliche theilweise Auflösbarkeit größerer dunkler Gebiete in winzige Fleckchen wahrgenommen worden. Cerulli's Beobachtungen sind mit einem 15zöll. Refractor zu Teramo, Mittelitalien angestellt und verdienen nach dem Urtheil von Schiaparelli und Brenner alles Vertrauen.

Auch der letztere, durch das vorzügliche Klima von Lussinpiccolo besonders begünstigte Forscher hat im gleichen Zeitraum zahlreiche Marsbeobachtungen gemacht<sup>2)</sup>, die schon im Mai 1898 beginnen. Ende Juni fiel ihm der geringe Glanz der Polarcalotten auf. Am 12. Dec. erschien „der Nordpolarfleck sehr glänzend und um so auffallender, als er von einem breiten dunklen Saum eingefaßt ist,“ aus dem breit und dunkel der Kanal Ceraunius gegen den Sinus Aonius führt. Am 7. Jan. 1899 war bei einem Planetendurchmesser von 14.67'' der Polarfleck 1.5'' breit und gleiche Breite besaß das ihn einschließende Meer. Dieses sowie das Propontis genannte Meer erschienen ganz schwarz. Die Kanäle waren dagegen alle auffallend blaß und matt. Am 22. und 23. Jan. frappirte die große Syrte durch ihre Schwärze, Mitte Februar war das Mare Acidalium die dunkelste Region auf dem Planeten. Auch einen neuen See und zwei neue Kanäle entdeckte Brenner im Laufe seiner Beobachtungen. Mehrere Brenner'sche Zeichnungen sind fast gleichzeitig mit

1) Bull. de la Soc. Belge d'Astronomie Bd. IV p. 366.

2) Astron. Rundschau Bd. 1 S. 177.

solchen von Cerulli gemacht; man erkennt trotz verschiedener Reproduktionsart die Uebereinstimmung im kleinen Detail.

Ebenfalls sehr gute Marsbilder haben Flammarion und Antoniadis zu Juvisy bei Paris an ihrem Refractor von 26 cm Oeffnung gewonnen <sup>1)</sup>. Ihr Augenmerk richteten sie zunächst auf die Größen- und Formänderungen des Nordpolflecks. Aus ihren Messungen ergeben sich u. a. folgende Durchmesser  $d$  des Flecks, neben denen noch die Höhe  $h$  der Sonne über dem Pol und die Zahl der Tage  $t$ , um welche die Beobachtung dem Sommer-solstitium der nördlichen Marshalbkugel (30. Mai 1899) voran-  
ging, angeführt ist:

1898/99	$d$	$h$	$t$	
22. Oct.	3540 km	— $3^{\circ}2'$	220	Tage
18. Nov.	3300 "	+ $2^{\circ}4'$	198	"
20—22. Dec.	2510 "	+ $9^{\circ}0'$	161—159	"
8. Jan.	2480 "	+ $12^{\circ}2'$	142	"
9. Jan.	3300? "	+ $12^{\circ}5'$	141	"
25. Jan.	2970? "	+ $15^{\circ}1'$	125	"
28. Jan.	2540 "	+ $15^{\circ}6'$	122	"
10.—27. Febr.	2480 "	+ $18^{\circ}9'$	109—92	"
14.—16. März	2100 "	+ $21^{\circ}5'$	77—75	"
2. April	1950 "	+ $23^{\circ}1'$	58	"
19. April	1770 "	+ $24^{\circ}3'$	41	"

Man bemerkt das allmähliche, im Januar anscheinend von einer vorübergehenden Vergrößerung unterbrochene Abnehmen oder Abschmelzen des Flecks. Der Rand dieser Zone war, wie die Beobachter besonders hervorheben, stets frei von Unregelmäßigkeiten, er bildete einen Kreis, dessen Mittelpunkt der Nordpol selbst war.

Wie Brenner, so sahen auch Flammarion und Antoniadis das Mare Acidalium sehr dunkel; sie erklären es für den dunkelsten Fleck auf dem Mars in diesem Jahre. Noch schwärzer erschien es 1896, obwohl damals dieses Gebiet durch eine dickere Schicht der Marsatmosphäre gesehen wurde. Dagegen war der sonst auffällig dunkle Sonnensee sehr matt und einigemal selbst beim Durchgang durch den Mittelmeridian des Mars unsichtbar. Andererseits hat ihn Brenner deutlich gesehen, sogar nahe am Rande der Planetenscheibe. Eine früher als Utopia bezeichnete helle

1) Astron. Nachrichten Bd. 150 S. 65.

Region wurde 1899 zu Juvish als dunkler Fleck, als „neues Meer“ gesehen. Phillips hat bereits 1896 auf dieses Object aufmerksam gemacht und auch Brenner hat es damals und wieder 1899 gezeichnet und Krokodilsee genannt. Die Veränderung ist also schon älteren Datums oder sie wiederholt sich periodisch, vielleicht in Zusammenhang mit dem Abschmelzen des Nordpolflecks, dem der See ziemlich nahe liegt. Solche Verdunkelungen einzelner Gebiete sind auf dem Mars schon mehrfach vorgekommen. So war die Landschaft „Libya“ neben der großen Syrte „überschwemmt“ und mit dieser vereinigt worden, nahm aber später wieder ihre helle Färbung an. Im vorigen Jahre zeigte die Syrte ihr normales Aussehen; die von ihrer Spitze nach Norden auslaufenden Kanäle Nilosyrtris und Astapus bildeten mit der von ihnen eingeschlossenen, etwas verdunkelten Region Neith ein der Syrte ähnliches Dreieck, so daß die charakteristische Gestalt einer „Sanduhr“ zu Stande kam, die schon früher beobachtet war und dieser Gegend den Namen „Hourglass-Sea“ auf englischen Marskarten eingebracht hatte.

Ziemlich zahlreich sind die Gebiete, die einen weißlichen Glanz annehmen, wenn sie nahe an den Rand der Planetenscheibe gelangen. Im Winter 1898/99 waren es mit einer Ausnahme südliche Länder, welche diese Erscheinung zeigten, so Hellas, Eridania, Argyre, Phasontis. Bei der genannten Stellung werden diese Regionen von den Sonnenstrahlen unter sehr schieferm Winkel getroffen, die Erwärmung ist gering und deshalb mögen sie sich mit einer Art Reif bedecken, der ihnen den hellen Glanz verleiht. Zuweilen scheinen dann solche Stellen in Folge von Irradiation den Planetenrand zu überragen, wie es z. B. am 27. Febr. mit Libya und Aethiopia am Westrande des Mars der Fall war.

Auch Ph. Fauth hat den Glanz dieser und anderer Regionen im Süden im Februar und März 1900 beobachtet<sup>1)</sup>. Außerdem erwähnt Fauth mehrere Beispiele, daß größere Kanäle bisweilen ganz unsichtbar waren. So fehlt Hiddell auf einer Zeichnung vom 23. Febr., am 25. erschien eine Spur von ihm, am 26. war er deutlich und dunkel.

Von englischen Beobachtern sei hier Phillips citirt, der 1898/99 vom Mars eine größere Anzahl von reichhaltigen Zeich-

1) Astron. Rundschau Bd. 1 S. 311.

nungen erlangt hat <sup>1)</sup>). Im Vergleich mit dem Aussehen in der Erscheinung 1896/97 zeigte die Marsoberfläche, abgesehen von dem Einfluß der stärkeren Neigung der nördlichen Halbkugel gegen die Erde und der größeren Entfernung des Planeten, wenig Veränderungen. Der auffälligste Unterschied bestand in der starken Entwicklung des 1896 zuerst bemerkten „Arokobilsees“. Bemerkenswerth war ferner die Schwäche der Flecken nahe der Mitte der Planetenscheibe in der Gegend zwischen den Längen 100° bis 180°. Diese erschien manchmal fast ganz leer, obwohl andere Objecte sehr deutlich waren. Von den Kanälen sah Phillips etwa 40, gegen 60 in der vorigen Erscheinung. Eigentliche Verdoppelungen hat weder er noch ein anderer Beobachter mit Sicherheit wahrzunehmen vermocht. Nur in Folge optischer Täuschung erschienen einmal einige Objecte doppelt. Bei schlechter Luft waren die Kanäle entweder ganz unsichtbar oder tauchten als breite, aber schwache verwaschene Streifen auf. Bei wirklich guter Luft waren sie viel schmaler und dunkler, bisweilen sehr scharf begrenzt.

„Anomale“ Verdoppelungen von Kanälen erwähnt A. S. Williams (z. B. von Nilokeras) <sup>2)</sup>; hier laufen die Componenten nicht parallel. Ähnliche Doppeltkanäle wurden auch von Brenner u. A. gesehen, aber mit Recht nicht auf eine „Verdoppelung“ zurückgeführt. An den betreffenden Stellen laufen thatsächlich verschiedene Kanäle in allerdings wenig verschiedenen Richtungen. Dieses Vorkommniß hat nun einen unliebsamen Nachtheil, indem es vielfach zu irrigen Identificirungen dieser Objecte seitens verschiedener Beobachter geführt hat. Dadurch kommt auch Verwirrung in die Namengebung des Marsdetails, so daß ein Object unter verschiedener Bezeichnung aufgeführt oder daß dieselbe Bezeichnung auf verschiedene Objecte angewandt worden ist. Dieser Uebelstand wird aber mit der fortgesetzten Erforschung des Mars in seinen wechselnden, von den Jahreszeiten abhängigen Configurationen allmählich schwinden. Vorläufig bleibt diese der Erde scheinbar nahe verwandte Welt noch in so vielen Beziehungen ein Räthsel, daß den beliebten Erörterungen, ob sie auch bewohnt sei oder es sein könnte, jede sichere Grundlage fehlt.

1) Monthly Notices Bd. LX p. 41

2) Observatory Bd. XXII p. 227.

Wie im vorigen Jahrgange (S. 36) berichtet wurde, hat H. Struve die Abplattung des Mars aus den Veränderungen der Trabantenbahnen berechnet und gleich  $1:190$  gefunden. Wenn die Massenvertheilung im Inneren des Planeten nicht ganz abnorm ist, dann kann die Gestalt des Planeten, wie sie sich aus directen Messungen ergibt, von dieser theoretischen Form nicht viel verschieden sein. Die Messungen sind aber sehr schwierig. Unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln hat Schur mit dem Göttinger 6 zöll. Heliometer anfangs 1899 eine Anzahl Messungen angestellt<sup>1)</sup> und den Aequatordurchmesser (bezogen auf die Entfernungseinheit) gleich  $9.55''$ , den Polar Durchmesser gleich  $9.35''$  erhalten. Dies führt auf eine Abplattung von  $\frac{1}{48}$ , ähnlich den schon früher von Schur gefundenen Werthen (Jahrb. XXXIV, 36). Dementgegen theilt Hartwig im Bamberg Messungen mit, die im Jahre 1879 mit einem 3 zöll. Heliometer in Straßburg angestellt sind<sup>2)</sup>. Damals bot sich Gelegenheit, die Marsdurchmesser bei sehr verschiedenen Lagen zu messen, nämlich wenn die Rotationsaxe horizontal und vertical lag und wenn sie mit der Verticalen einen Winkel von  $45^\circ$  machte. Die Mittelwerthe in allen drei Lagen sind für den Aequator wie für den Polar Durchmesser als gleich zu betrachten. Diese Durchmesser ergaben sich gleich  $9.445''$  und  $9.364''$ ; sie sind mit einem mittleren Fehler behaftet im Betrag von  $0.02''$ , der weit hinter ihrer Differenz  $0.081''$  zurückbleibt. Dieser Unterschied zwischen den zwei Hauptdurchmessern des Mars führt auf eine Abplattung von  $1:116$ ; als Grenzen wären mit Rücksicht auf die mittleren Fehler der Durchmesser die Unterschiede  $0.12$  und  $0.04''$  anzunehmen und die Abplattungswerte  $1:243$  und  $1:77$ . Dem Struve'schen Werthe  $1:190$  würde eine Differenz der Durchmesser von  $0.050''$  entsprechen, von dem die Hartwig'sche Bestimmung nicht wesentlich abweicht. Aus einigen Messungen vom Jahre 1899 mit dem 7 zöll. Bamberger Heliometer leitet Hartwig die Abplattung  $1:94$  ab. Barnard hatte dafür vor einigen Jahren den Werth  $1:107$  gefunden. Alle diese Bestimmungen deuten darauf hin, daß die wahre Abplattung der Marsfigur etwas kleiner ist als  $1:100$ , aber etwas größer als sie aus der Theorie

1) Astron. Nachrichten Bd. 149 S. 295.

2) Ebendas. Bd. 150 S. 313.

der Marsmonde berechnet wurde, daß sie also nicht viel von 1 : 150 verschieden sein wird, dem doppelten Betrag der Erdbabplattung.

Interessant ist die Thatsache, daß der äußere Marsmond Deimos am Pulkowaer photographischen Refractor von nur 13 Zoll Oeffnung (1896) photographirt werden konnte, während gleichzeitig seine directe Beobachtung am 30-Zöller Schwierigkeiten bereitete <sup>1)</sup>. Kostinsky, dem die Aufnahmen gelungen sind, konnte auf ihnen die Stellungen des Trabanten gut ausmessen und fand sie in Uebereinstimmung mit der berechneten Bahn.

Jupiter. — Von dem Aussehen dieses Planeten im Jahre 1899 giebt Ph. Fauth auf Grund sorgfältiger Beobachtungen an seinem 7 zöll. Refractor eine Beschreibung <sup>2)</sup>, der folgende Angaben entnommen sind. „Die auffälligsten Theile sind wieder der nördliche und südliche Aequatorstreifen. Die Nordhälfte des ersteren hat sich aus dem äußerst feinen Streifen des Vorjahres und den darin gelegenen Einzelflecken gebildet und weist einen markanten, stellenweise grellen Wechsel von hell und dunkel auf. Wie 1897 ist es wieder ein Bild ärgster Zerrissenheit . . . Das augenfälligste Object ist ein weißglänzender Fleck mit Eigenbewegung im Sinne der Planetenrotation; auch andere weniger glänzende Flecke unterbrechen den Gürtel, der im übrigen von dem matten rostbraunen Ton der Aequatorzone übergossen ist und nur wenig die blau angehauchte rothe Fleischfarbe der dunklen Stellen erkennen läßt.“ An die hellen Flecken, die man an den Grenzen jener Streifen sieht, schließen sich als Ausläufer die hellen „Rists“ in den Streifen an. Fauth hält die Rists nicht für eigentliche „Kanäle“ oder Trennungen, sondern denkt an Wolkenzüge, die sich zwischen die dunkleren Stoffmassen der Streifen hineindrängen. Ihr heller Glanz ist indessen wohl ein sicherer Beweis für ein höheres Niveau, als es das der Streifen selbst ist. Der rothe Fleck ist vielleicht ein wenig deutlicher als 1898; in seinen Umgebungen waren gelegentlich weiße Wolken zu sehen. Die Anordnung der dunklen Streifen und hellen Zonen der Südhalbkugel hatte sich gegen die Vorjahre nicht geändert. Flecken

1) Bull. de l'Académie de St. Pétersb. Bd. VII p. 399.

2) Astron. Rundschau Bd. 1 S. 247.



in hohen Breiten waren mit Sicherheit nicht zu erkennen. Dagegen hatte der Anblick der Nordhemisphäre manche Wandlungen erfahren. Am breitesten und dunkelsten unter den dortigen Streifen erschien das „nördliche Nordtropische Band“. Im ganzen vermochte Fauth an dem ziemlich tief stehenden Planeten 31 verschiedene Zonen zu unterscheiden.

Die Rotationsdauer innerhalb der Aequatorzone wurde 1899 von Comas Solá zu  $9^h 50^m 20.76^s$  bestimmt <sup>1)</sup>, um  $2.8^s$  kürzer als nach Denning im Jahre 1898; die Drehung beschleunigt sich seit 1897 fortwährend. Fünf Flecken in  $+15^\circ$  Breite zwischen  $20^\circ$  und  $90^\circ$  Länge liefen bedeutend schneller als 17 andere in gleicher Zone befindliche, bis gegen Ende Mai jene eine auffällige Verzögerung erfuhren. Ein raschlaufender Fleck holte im Juni einen vorangehenden ein, der von da an unsichtbar blieb, vielleicht in Folge einer Verdeckung. Im nördlichen Aequatorstreifen betrug die Rotation  $9^h 55^m 33.62^s$  (Zunahme gegen 1898:  $7.2^s$ ). Die Rotation des großen rothen Flecks stellte sich seit Mai 1898 auf  $9^h 55^m 41.85^s$ .

L. R. E. Phillips lieferte auf Grund eigener und fremder Beobachtungen aus dem Jahre 1899 Rotationsbestimmungen für verschiedene Breitenzonen der Jupiteroberfläche <sup>2)</sup>. Die Resultate, die man mit Denning's vorjährigen Bestimmungen (Jahrb. XXXV, 40) vergleichen möge, lauten:

Object	Breite	Rotation
1. Nördliche Flecken . . . . .	$\pm 24^\circ$ bis $\pm 33^\circ$	$9^h 55^m 56.9^s$
2. Nordtrop. Zone. . . . .	$\pm 11$ „ $\pm 19$	$9 55 28.0$
3. Rother Fleck . . . . .	$-21$ „	$9 55 42.0$
4. Südtrop. Zone . . . . .	$-18$ „ $-28$	$9 65 20.7$
5. Südl. gemäß. Zone . . . .	$-28$ „ $-35$	$9 55 19.3$
6. Große südl. Ström. . . .	$-36$ „ $-50$	$9 55 7.0$

In der ersten Gruppe befand sich neben drei, auf  $7^s$  stimmenden Flecken ein vierter, sehr rasch laufender, der die Periode  $9^h 55^m 32.0^s$  gab.

Die Färbungen der Aequatorstreifen werden von den einzelnen Beobachtern ziemlich wechselnd angegeben. A. S. Williams glaubt eine Periode zu erkennen <sup>3)</sup>, die der Umlaufs-

1) Astron. Nachr. Bd. 150 S. 345.

2) Monthly Notices Bd. LX p. 210.

3) Ebenbas. Bd. LIX p. 376.

zeit des Jupiter gleich kommt. Wenn die Färbung am tiefsten sei, sollen die Streifen Aehnlichkeit mit rothglühenden Eisenstangen zeigen. Ferner entspräche einem Farbenminimum des Südstreifens ein Maximum des Nordstreifens (1843·5, 1867·5, 1879·72, 1891·72) und umgekehrt (1836·36, 1873·22, 1884·03 und 1897·25). Brenner bestreitet die Richtigkeit dieser Schlußfolgerungen<sup>1)</sup>; er weist mit Recht darauf hin, daß es auf dem Jupiter einen Gegensatz der Jahreszeiten wegen der geringen Neigung seines Aequators gegen die Bahnebene nicht geben kann. Uebrigens wird man, einmal aufmerksam gemacht auf die Möglichkeit eines periodischen Färbungswechsels, in Bälde durch specielle Beobachtungen über die Wirklichkeit desselben ins Reine kommen. Die Aenderungen in der Deutlichkeit des großen rothen Flecks haben bisher keine Periode erkennen lassen.

Die Stellungen des V. Jupitermondes wurden 1898 und 1899 durch Barnard am 40 zöll. Refractor der Hertzs-Sternwarte mikrometrisch gemessen<sup>2)</sup>. Aus dem ganzen Zeitraum seit der Entdeckung 1892 läßt sich nun die Umlaufszeit schon auf die Hundertelsekunde genau bestimmen. Sie ergab sich gleich  $11^h 57^m 22.647^s$ . Die Lage des Perijoviums ändert sich jährlich um  $900^\circ$ , macht also  $2\frac{1}{2}$  Umläufe um den Planeten. Unter Annahme dieser Verschiebung konnte Barnard besser als mit den von Tisserand und Cohn berechneten Zahlen ( $882^\circ$  und  $911.7^\circ$ ) die beobachteten größten Abstände des Trabanten vom Jupiter (Elongationen) darstellen. Der übrigbleibende Fehler ist sechsmal kleiner als  $0.05''$ , liegt ebenso oft zwischen  $0.07''$  und  $0.11''$  und erreicht nur einmal den Betrag  $0.15''$ . Der Unterschied der Elongationsdistanz bei Jupiternähe und Jupiterferne beläuft sich auf  $0.5''$ .

W. S. Adams hat aus der von Barnard ermittelten Verschiebung des Perijoviums dieser Trabantenbahn die Abplattung des Planeten Jupiter zu  $1 : 15.55$  berechnet<sup>3)</sup>. Dieser Werth stimmt gut mit den directen Messungen an großen Refractoren ( $1 : 15.50$  bei einem Aequatordurchmesser von  $38.45''$ ).

Saturn. — Brenner zählt zehn Theilungen auf, welche von verschiedenen Beobachtern und zu verschiedenen Zeiten im

1) Astron. Rundschau Bb. 1 S. 220.

2) Astron. Journal Bd. XX p. 125.

3) Ebenbas. S. 133.

Ringsystem des Saturn wahrgenommen worden sind. Auf dem äußeren Ring befinden sich deren drei. Der Außentante benachbart wurde eine feine Theilung 1854 von Coolidge und vielleicht 1888 wieder von Keeler bemerkt. Die zweite ist die 1837 entdeckte Ende'sche Theilung, die aber auch nicht immer vorhanden ist und keine unveränderliche Lage besitzt. Eine weitere Theilung sah Brenner im Jahre 1897. Die vierte ist die stets sichtbare Cassini'sche Theilung. Auf dem zweiten Ringe wurden die Theilungen Nr. 5 von Tuttle 1851, Nr. 6 von Secchi 1855 und Antoniadi 1896, Nr. 7 von Bond 1850 und Nr. 8 von Schaeberle 1897 (von Coolidge vielleicht schon 1855) beobachtet. Zwischen dem zweiten und dem dunklen Florring fand Frau Manora im Jahre 1897 eine auffällige Theilung, während in diesem innersten Ringe von Otto Struve mehrmals eine Trennungslinie erkannt wurde. Bei seinen Saturnbeobachtungen des Jahres 1899<sup>1)</sup> konnte Brenner die Ende'sche Theilung einigemal nur vermuthen, zuweilen war sie etwas sicherer zu erkennen. Die Antoniadi (Secchi)-Theilung schien ebenfalls manchmal vorhanden zu sein. Ungewiß war auch die Sichtbarkeit der Manora-Theilung; der Florring war offenbar nicht gleichmäßig gefärbt, dunkle Schattirungen gleich Unterbrechungen traten anscheinend neben lichter Flecken auf. Auf dem Saturnballe selbst zeigte sich in der hellen Aequatorzone ein zarter dunkler Gürtel; deutlich waren der Nord- und Südaquatorstreifen, auf die gegen die Pole hin wieder hellere Zonen folgten. Die Polargegenden selbst erschienen dunkel. Außerdem konnten 21 helle und 15 dunkle Flecken gezählt werden.

Im Spectrum des Planeten Saturn ist, wie beim Jupiter und wohl auch beim Uranus, ein Absorptionsband mit der Wellenlänge  $618.3 \mu\mu$  vorhanden, das nach den Untersuchungen von Vogel, Keeler u. A. im Ringspectrum fehlt. Letztere Thatsache kann nun auch Hale bestätigen<sup>2)</sup>. Das Saturnspectrum wurde von Ellerman am 40 zöll. Verleserefractor auf einer rothempfindlichen Platte photographirt. Die Aufnahme zeigt das Band  $618.3 \mu\mu$  im Spectrum des Saturn selbst ganz deutlich, läßt aber im Ringspectrum keine Spur davon erkennen. Der

1) Astron. Rundschau Bd. 2 S. 1.

2) Astrophys. Journal Bd. IX p. 185.

Ring ist also atmosphärenlos. Ferner konnte auch das Fehlen heller Linien constatirt werden, deren Anwesenheit im Ringspectrum von Lockyer und Sherman früher behauptet worden war.

Ueber den vermeintlichen neunten Saturnsmond hat nichts mehr verlautet. Da man annehmen darf, daß es im Vorjahre an eifrigen Nachsuchungen nach diesem Objecte seitens der „Entdecker“ zu Arequiba nicht gefehlt haben wird, so kann das Ausbleiben jeden Erfolges nur so gedeutet werden, daß im August 1898 zufällig ein fremdes Gestirn (kleiner Planet oder Komet) in der Nähe des Saturn stand.

Uranus. — Mit dem 36zöll. Refractor der Vidssternwarte hat Aitken vom Mai bis Juli 1899 die Positionen der vier Uranusmonde recht häufig gemessen und bei jeder Gelegenheit Schätzungen der relativen Helligkeit der zwei inneren Trabanten vorgenommen<sup>1)</sup>. Gewöhnlich wurde Ariel um eine halbe bis eine ganze Größenklasse heller gefunden als der (II.) Umbriel, dagegen war er an zwei Nächten entschieden schwächer als dieser. Beidemale waren die Sichtbarkeitsverhältnisse besser als im Durchschnitt und dennoch stand Ariel an der Grenze der Wahrnehmbarkeit.

Neptun. — Neue Bahnelemente des Neptunsmondes hat S. J. Brown aus Beobachtungen berechnet, die er im Winter 1897—98 am 26-Zöller der Washingtoner Sternwarte angestellt hatte<sup>2)</sup>. Dieselben stimmen gut überein mit den im Vorjahre (Jahrb. XXXV, 48) angeführten Elementen von A. Hall. So ist  $\Omega = 186^{\circ}70'$ ,  $i = 117^{\circ}80'$ ,  $\omega = 167^{\circ}30'$ ,  $e = 0.0055$  und die mittlere Entfernung  $a = 16.270''$ . Photographisch ist der Neptunsmond von Kostinsky in Pulkowa<sup>3)</sup> mit dem 13-Zöller und in Greenwich<sup>4)</sup> sowohl am 26-Zöller wie am 30zöll. Reflector aufgenommen worden. In Greenwich wurde während der 20 Minuten dauernden Belichtung der Neptun selbst verdeckt gehalten und nur 20 mal je eine Secunde lang auf die Platte wirken gelassen.

Durch die neuesten Beobachtungen des Neptunsmondes wird

1) Astron. Nachrichten Bd. 151, S. 105.

2) Astronom. Journal Bd. XX p. 134.

3) Astron. Nachrichten Bd. 149 S. 127.

4) Monthl. Not. Bd. LIX p. 501.

auch die Frage nach der Abplattung des Planeten Neptun ihrer Lösung näher gebracht (vgl. Jahrb. XXXI, 50). Eine diesbezügliche Untersuchung ist kürzlich von E. J. Brown veröffentlicht worden<sup>1)</sup>. Die allmähliche Verschiebung der Lage der Trabantenbahn ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Zeit	$\Omega$	i	Beobachter
1848.3—52.9	176.7°—182.4°	125.1—126.6	Bond, Lassell, D. Struve
1859.2	179.0	126.2	Lassell
1863.6—64.5	181.3—181.6	124.2	D. Struve, Lassell
1874.5—76.5	182.8—183.5	121.0—121.7	mehrere in Washington
1882.1—83.8	184.1—184.7	120.0—120.1	A. Hall
1887.6—92.6	184.5—185.6	119.4—119.1	S. Struve
1898.0	187.2, 186.7	118.2, 117.8	Barnard, Brown

In der ersten Zeit waren die Beobachtungen noch wenig genau, so daß die Angaben von Knotenlänge und Neigung seitens verschiedener Beobachter stark differiren. Immerhin ist jetzt die Zunahme in  $\Omega$  und Abnahme von i schon recht deutlich. Die Theorie gestattet daraus die Neigung der Trabantenbahn gegen die Aequatorlinie des Neptun  $\gamma = 17.8^\circ$  und die jährliche Verschiebung der Knoten  $d\Theta = +0.6755^\circ$  zu berechnen. Ein ganzer Knotenumlauf würde daher  $360 : 0.6755$  oder 531 Jahre beanspruchen. Die Größe der Abplattung  $\chi$  und die Rotationsdauer des Neptun R hängen von der Größe des Neptunradius

r und von dem Werthe von  $\sigma$  in Clairaut's Formel  $\chi = \frac{5\varphi}{4 + 6\sigma}$

ab. Hier bedeutet  $\varphi$  das Verhältniß der Centrifugalkraft zur Schwere am Aequator eines Planeten. Ist ein Planet ganz homogen hinsichtlich der Massenvertheilung in seinem Innern, dann ist  $\sigma = 0$ ; dagegen wäre  $\sigma = 1$ , wenn die ganze Masse im Mittelpunkt concentrirt wäre. Bei den Planeten mit bekannter Rotationszeit haben die Größe  $\sigma$  und die mittlere Dichte folgende Werthe:

Saturn . . . . .	$\sigma = 0.776$	m. Dichte = 0.75
Jupiter . . . . .	0.63	1.38
Erde . . . . .	0.18	5.66
Mars. . . . .	0.12	4.17

1) Astronom. Journal Bd. XX p. 181.

Die Dichte des Neptun ist 1.41 oder 1.83, je nachdem man den Radius  $r$  nach *H. Struve* gleich 1.119'' oder nach *Bar-nard* 1.216'' annimmt. Der Planet ist also wie Jupiter und Saturn noch zu einem großen Theil gasförmig oder flüssig, in- dessen scheint die Verdichtung bei ihm doch schon etwas weiter fortgeschritten zu sein. Demgemäß wählt *Brown* für  $\sigma$  den Werth 0.5. In folgendem Täfelchen sind die Beziehungen von  $\chi$  und  $R$  zu  $\sigma$  und  $r$  für den Neptun dargestellt:

$\sigma$	$r = 1.1''$		$r = 1.2''$	
	1: $\chi$	R	1: $\chi$	R
0.0	85.1	20.4 <sup>h</sup>	101.3	25.3 <sup>h</sup>
0.2	68.0	20.0	81.0	24.9
0.3	59.5	17.7	70.9	22.0
0.4	51.0	15.6	60.8	19.4
0.5	42.6	13.6	50.6	16.9
0.6	34.0	11.7	40.5	14.5
0.7	25.5	9.8	30.4	12.1

Man findet hieraus für  $\sigma = 0.5$  die Abplattung gleich 1 : 40 bis 1 : 50 und die Rotationsdauer 14 bis 17 Stunden. *H. Struve* maas früher den Planetendurchmesser in der Richtung der Projection der Trabantenbahnaxe gleich 2.238'' und senkrecht dazu gleich 2.183''; daraus würde die Abplattung sich nahe zu 1 : 40 ergeben, fast identisch mit  $\chi$  in obiger Tabelle für das *Struve'sche*  $r$  und für  $\sigma = 0.5$ . Wir können aus dieser Ueber- einstimmung den Schluß ziehen, daß wir die Größe, Gestalt und Umdrehungszeit des ferusten bekannten Planeten schon recht gut kennen, vielleicht besser als die des erdnächsten, der Venus.

Planetoiden. — Das Jahr 1899 hat im Ganzen elf neue Planetoiden gebracht, abgesehen von drei nicht weiter ver- folgten, deren Bahnen daher nicht zu berechnen waren.

Planet	entdeckt von	am	Gr.
442	Wolf-Schwassmann	15. Februar	11.0
443	" "	15. "	12.0
444	Toggia	31. März	11.5
445	Coddington	2. October	11.0
446	Wolf-Schwassmann	27. "	11.5
447	" "	27. "	12.0
448	" "	27. "	12.5
449	" "	31. "	12.0

Planet	entdeckt von	am	Gr.
450	Wolf-Schwassmann	31. October	12·5
451	A. Charlois	5. Decbr.	9·5
452	J. E. Keeler	6. "	17·0

Merkwürdig ist die große Helligkeit des vorletzten Planetoiden, der bei der Entdeckung allerdings nahe bei seinem Perihel stand, während der letzte, auf der Lidsternwarte photographisch entdeckte Planet wohl das kleinste bekannte Glied der ganzen Planetenwelt darstellt. Seine mittlere Entfernung von der Sonne ist 2·85, die Bahn ist fast kreisförmig. Im 36zöll. Lidrefractor konnte er nicht gesehen werden. Sein Durchmesser dürfte kaum 8 km erreichen.

Hervorzuheben sind folgende Fälle von Ähnlichkeiten der Bahnen einiger dieser neuen mit solchen älterer Planetoiden:

Planet	$\omega$	$\Omega$	$i$	$e$	$a$
I { 442	82°	134·7°	6·1°	0·072	2·347
I { 44	341	131·3	3·7	0·153	2·421
II { 446	281	42·6	10·6	0·116	2·789
II { 68	302	44·7	8·0	0·185	2·785
III { 448	292	38·7	12·7	0·172	3·146
III { 152	43	41·3	12·2	0·073	3·141
IV { 451	323	89·9	15·2	0·078	3·044
IV { 199	171	89·7	15·4	0·179	3·167

Von den beiden hellsten Planetoiden Ceres und Vesta hat Barnard auch am 40zöll. Yerkesrefractor einige Durchmesser-messungen angestellt; seine früheren Messungen am Lidrefractor hält er aber für genauer. Reducirt auf die Entfernungseinheit lauten die Ergebnisse:

Ceres	Vesta	Beob.=Ort
1·08"	0·54"	Lid=Sternwarte
0·97	0·48	Yerkes=Sternwarte
1·06	0·53	(wahrscheinl. Werthe)

Die zwei Planetoiden mit den kürzesten Umlaufzeiten, 433 Eros und 434 Hungaria sind beide 1900 wiedergefunden worden, und zwar Eros am 26. April zu Arequipa und Hungaria am 20. Febr. von Dr. Palisa in Wien. Die Periode des letzteren Planetoiden stellt sich nun nach genauerer Rechnung auf 990 Tage.

Die kürzeste Umlaufszeit in der Planetoidengruppe beträgt, wenn Eros und Hungaria unberücksichtigt bleiben, 3.2 Jahre, die längste 9 Jahre. Zwischen diesen Grenzen kommen nicht alle Werthe der Umlaufszeit gleichmäßig vor, vielmehr zeigen sich in der Reihe der allmählich wachsenden Perioden kleinere und größere Lücken. Namentlich fehlen solche Perioden, die in einem einfachen Zahlenverhältniß (R) zur Umlaufszeit des Jupiter stehen. Die einfachsten Verhältnisse sind:

R	Umlaufszeit	R	Umlaufszeit
2 : 7	3.39 Jahre	2 : 5	4.74 Jahre
3 : 10	3.56 "	3 : 7	5.09 "
1 : 3	3.95 "	1 : 2	5.93 "
3 : 8	4.45 "	2 : 3	7.91 "

Die sonnenfernen Planetoiden mit Perioden über 6 Jahre scheinen erst zum geringeren Theile bekannt zu sein. Die näheren kann man in eine Anzahl von Gruppen zusammenfassen, von denen jede von der folgenden durch eine Lücke getrennt ist, die als groß betrachtet werden darf im Vergleich zu den Differenzen direct auf einander folgender Umlaufzeiten. In folgender Tabelle sind diese Gruppen aufgeführt nebst der Zahl  $n$  der zugehörigen Planeten und dem Mittel  $d$  ihrer Durchmesser in Kilometern (nach Pittrow's „Wunder des Himmels“). Unter  $d_1$  ist der mittlere Durchmesser angegeben, der nach Abzug der größten Durchmesser  $D$  der betreffenden Gruppe erhalten wird.

Gruppe	Uml. Jahre	$n$	$d$	$d_1$	$D$
I	3.207—3.270	10	52	15	179, 108
II	3.305—3.356	5	31	31	
III	3.387—3.414	4	78	47	171
IV	3.451—3.478	8	81	63	171
V	3.528—3.577	8	56	43	149
VI	3.596—3.640	13	109	67	149, 386, 136, 142
VII	3.655—3.687	12	117	90	284, 225
VIII	3.703—3.775	15	104	75	187, 205
IX	3.790—3.844	14	98	83	155, 205
X	3.857—3.863	2	74	74	
XI	3.883—3.895	4	77	55	142
XII	4.017—4.021	2	85	52	118
XIII	4.048	1	39	39	
XIV	4.071—4.083	5	107	45	156, 247
XV	4.106—4.200	17	106	69	171, 187, 196
XVI	4.219—4.237	8	94	81	136, 130



Gruppe	Uml. Jahre	n	d	d <sub>1</sub>	D
XVII	4·257—4·440	43	106	89	156, 341, 326, 196, 171
XVIII	4·460—4·717	79	112	93	215, 804, 259, 486, 205
XIX	4·807—4·997	31	103	74	187, 196, 179, 247, 259, 271
XX	5·069—5·384	31	98	93	179, 187
XXI	5·432—5·773	68	115	103	236, 205, 225, 341, 205, 215
XXII	6·200—6·520	10	132	112	215, 205

Die oben angeführten Perioden fallen entweder in Lücken der zweiten Tabelle, oder doch in planetenarme Stellen. Namentlich fehlen die Perioden 3·95, 4·74 und 5·93 Jahre, für welche R die einfachsten Werthe besitzt.

Die Planetoiden mit den in voriger Tabelle unter D angegebenen größten Durchmesser besitzen, in gleicher Reihenfolge, die Umlaufzeiten:

Gr.	Umlaufszeit	Gr.	Umlaufszeit
*I	3·266, 3·270	XV	4·131, 4·136, 4·168
*III	3·414	*XVI	4·235, 4·237
*IV	3·478	†XVII	4·262, 4·298, 4·366
V	3·566		4·404, 4·440
†VI	3·596, 3·629, 3·638, 3·639	XVIII	4·550, 4·605, 4·607
*VII	3·686, 3·687		4·618, 4·676
*VIII	3·725, 3·736, 3·775	*XIX	4·807, 4·850, 4·935
*IX	3·816, 3·844		4·968, 4·989, 4·997
XI	3·886	*XX	5·143, 5·384
XII	4·017	XXI	5·444, 5·486, 5·494
*XIV	4·071, 4·083		5·557, 5·586, 5·594
		*XXII	6·363, 6·520

Wenn der Leser diese Zahlen mit denen der vorhergehenden Tabelle vergleicht, dann wird er bemerken, daß in allen hier mit einem \* bezeichneten Gruppen der größte Planet auch die längste Umlaufszeit oder doch eine nur unbedeutend differirende besitzt. In den durch ein † hervorgehobenen Gruppen VI und XVII stehen zwar nicht die größten, aber immer noch relativ große Körper an der äußeren Grenze. Bei ganz spärlich besetzten Gruppen (II, V, X bis XIII) läßt sich nichts aussagen. Die reichsten Gruppen XVIII und XXI scheinen abweichend aufgebaut zu sein; für XV gilt vielleicht dasselbe, möglicherweise wird hier noch einmal ein die übrigen an Größe überragender Planet an der äußeren Gruppengrenze entdeckt. Für die noch näheren Gruppen ist eine solche Entdeckung kaum noch zu erwarten. Aber hier ist

auch fast ausnahmslos die Regel gültig, daß jede Gruppe außen von einem Planetoiden abgeschlossen wird, der größer ist als die anderen der Gruppe angehörnden, oder anders ausgedrückt, daß auf einen Planeten mit besonders großem Durchmesser eine Lücke in den Umlaufzeiten folgt. Das Ueberwiegen solcher Planeten würde noch mehr ausgeprägt sein, wenn in obigen Tabellen statt der Durchmesser die Rauminhalte (also Zahlen die  $d^3$  proportional sind) angeführt worden wären. Man würde dann sofort sehen, daß z. B. Planeten mit Durchmessern von 179 und 108 km in Gruppe I soviel Raum einnehmen, wie 1700 bezw. 370 Durchschnittsplaneten derselben Gruppe. In den weniger gut stimmenden Gruppen VI und XVII kommen die äußersten Planeten immer noch räumlich 10 bezw. 7 Durchschnittsplaneten gleich. Es dürfte also bei dieser Regel kein bloßer Zufall mitspielen, sondern ihre Ursache in der Art der Entstehung der Planetoidengruppe zu suchen sein.

Das Zodiakallicht. — W. Doberd hat in den Jahren 1895 bis 1899 sehr häufig das Thierkreislicht beobachtet und die Lage der Spitze, die Breite am Horizont bestimmt und die Helligkeit geschätzt. Letztere schien 1898 am größten gewesen zu sein. Die größte Länge (Entfernung des Apex von der Sonnenmitte) wurde beobachtet, wenn die Erde an solchen Stellen ihrer Bahn sich befand, die von dichteren Sternschnuppenschwärmen gekreuzt werden. Barnard macht auf eine merkwürdige Gestaltsänderung des Gegenscheins aufmerksam, die er im Laufe seiner 15 jährigen Beobachtungen alljährlich vor sich gehen sah<sup>2)</sup>. Während des ganzen Monat September ist der Gegenschein groß, rund und sehr deutlich, sein Durchmesser beträgt  $20^\circ$ . Um den 3. Oct. wird er ein wenig länglich, am 10. dehnt er sich weit längs der Ekliptik aus und erscheint am 18. bloß noch als eine Anschwellung des Zodiakalbandes, des fast die ganze Ekliptik entlang sichtbaren schwachen Lichtstreifens.

Viele interessante Wahrnehmungen theilt F. Brenner aus dem Jahre 1898 mit<sup>3)</sup>. Meist war das Zodiakallicht heller als die Milchstraße, erfuhr indessen manchmal auffällige Aenderungen, wie folgendes Beispiel zeigt. „Am 15. Febr. reichte das Z. bis

1) Astron. Nachrichten Bd. 150 S. 37.

2) Astronom. Journal Bd. XX p. 131.

3) Astron. Rundschau Bd. 1 S. 213.

zu den Plejaden. Um  $6^h 35^m$  war es zuerst erkennbar, um 5 Min. früher als die Milchstraße; es übertraf diese um  $6^h 45^m$  an Helligkeit bereits um das Vierfache, um  $7^h$  um das Siebenfache und  $7^h 15^m$  um das Zehnfache. Dann nahm es ab, indem es um  $7^h 30^m$  sechsmal, um  $7^h 45^m$  viermal und zuletzt  $8^h 30^m$  kaum noch so hell war wie die Milchstraße. Gegenschein merkwürdiger Weise unsichtbar! Jedemfalls haben Erhellungen des Himmels großen, aber verschiedenen Einfluß auf die Deutlichkeit und die Lichtstärke des Zodiakallichts und der Milchstraße. Diese contrastirt durch ihr wolkig-flodiges Aussehen wesentlich gegen den gleichförmigen compacten Schimmer des Thierkreislichtes.

### Die Kometen und Meteore.

Neue Kometen des Jahres 1899. — Fünf Kometen haben im Jahre 1899 ihre Sonnennähe passirt, darunter drei erwartete periodische.

Komet 1899 I wurde am 3. März von P. Swift entdeckt; er stand damals im Sternbilde Eridanus und lief rasch nach Nordwesten durch den Walfisch, worauf er in den Sonnenstrahlen verschwand. Bald kam er dann am Morgenhimmel wieder zum Vorschein, durchquerte die Sternbilder Andromeda, Schwan, den Kopf des Drachen, Hercules, Bootes und den östlichen Theil der Jungfrau. Zuletzt wurde er in Straßburg am 10. August beobachtet.

Schon im März bot der Komet trotz seiner südlichen Stellung einen schönen Anblick dar; auf dem astrophysikalischen Observatorium auf dem Königsstuhl bei Heidelberg hat ihn Prof. Wolf am 5. März mit bloßem Auge leicht aufzufinden vermocht. Anfangs Mai erschien der Komet, wie Holetschek in Wien mittheilte, dem bloßen Auge wie ein verwachsen aussehender Fixstern 3. Größe. Der Durchmesser des Kopfes war  $4'$  bis  $5'$ . Der Schweif konnte im Fernrohr bis zu  $10^\circ$  Länge verfolgt werden. Die Gesamthelligkeit nahm ziemlich schnell ab. Holetschek schätzte sie am 7. Mai 3.0 Gr., am 10. Mai 4.0., am 13. Mai 4.3., am 14. Mai 4.6., am 1. Juni 5.4. und am 3. Juni 6.0. Größe. Am 4. Juni erfolgte, wie von Pörowsky in Dorpat und mehreren anderen Beobachtern angekündigt wurde, eine plötzliche und ziemlich bedeutende Lichtzunahme; der Komet war um eine ganze Größenklasse heller geworden.

Auf der Lidsternwarte hat Perrine eine lange Beobachtungsreihe über die physischen Veränderungen des Kometen Swift angestellt<sup>1)</sup>. Vor dem Perihel erschien dieser nur als runde Nebelmasse mit centraler Verdichtung, schwachem Kern und unbedeutendem Schweife; man konnte ihn eben mit freiem Auge erkennen. Im Mai war er viel heller geworden, sein Schweif war mehrere Grad lang. Am 36. Jänner wurde der Komet zuerst am 7. Mai beobachtet. Die Nebelhülle erschien structurlos, der Kern 7. Gr. gleich an scharfer Begrenzung einem Stern. Nordwestlich vom Kern stand in der Roma noch ein kleines Anhängsel von 10" Länge und 5" Breite, das sich in den nächsten Tagen zu einem zweiten Kern entwickelte. Letzterer erschien am 11. Mai 9.5. Gr., der 12" entfernte Hauptkern 8. Gr.; beide nahmen aber rasch an Helligkeit ab, während ihr Abstand sich vergrößerte. Am 20. Mai wurden sie 9.5. Gr. und 11.5. Gr. geschätzt und ihre gegenseitige Distanz zu 29.4" gemessen. Eine Woche später war der Nebenkern verschwunden und der Hauptkern auf die 10. Gr. herabgesunken. Die nächste Beobachtung fand am 3. Juni statt; der Hauptkern war jetzt 9. Gr., tags darauf sogar 8.5. Gr. geworden und stellte sich bei 520 facher Vergrößerung als eine Scheibe von 1" Durchmesser dar. Etwa 1' südlich war einige Tage lang eine längliche Verdichtung oder ein Nebelausläufer zu sehen, dessen Verhalten ähnlich war wie das des Nebenkerns vom Mai. Perrine vermuthet einen Zusammenhang zwischen dem Aufleuchten des Kerns und dem Auftreten dieser benachbarten Nebelverdichtungen. In der Folgezeit verminderte sich die Kometenhelligkeit sehr rasch. Kobold in Straßburg beschreibt<sup>2)</sup> den Kometen am 27. Juni als hellen verwaschenen Nebel, 2' groß, stark verdichtet mit Kern 11. Gr., Gesamthelligkeit 9.5 Größe. Am 8. Juli war der Komet 1' groß, 11. Gr., mit Kern 12. Größe. Am 31. Juli war noch ein sehr schwacher, ziemlich großer, gegen die Mitte wenig hellerer Nebel zu sehen, der am 10. Aug. sehr schwierig zu beobachten war. Coddington und Palmer konnten den Kometen zwischen dem 6. Mai und 13. Juni mit zwei 6zölligen Porträtobjectiven der Lidsternwarte 30 mal photographisch aufnehmen<sup>3)</sup>.

1) Publ. Astron. Soc. of the Pacific Bd. XI p. 150.

2) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 291.

3) Publ. Astron. Soc. of the Pacific Bd. XI p. 147.

Die Bilder besaßen den Maassstab  $1^0 = 13.5 \text{ mm}$  und  $= 11.4 \text{ mm}$ . Die Belichtung dauerte eine bis zwei Stunden. Die Schweiflänge erreichte ihr Maximum am 10. Mai mit  $90^\circ$ , der eine wirkliche Ausdehnung von mehr als 24 Mill. km entspricht; gleichzeitig konnte man den Kometen als nebligen Stern 4. bis 5. Gr. mit bloßem Auge wahrnehmen. Die stärksten Aenderungen im Aussehen des Schweifes waren einige Tage zuvor erfolgt. Am 6. Mai bestand der Schweif aus einem  $70^\circ$  langen Hauptaste mit je einem kurzen Nebenschweif auf beiden Seiten. Am nächsten Tage war der Hauptschweif kürzer; eine ganze Anzahl von Nebenschweiften zeigten sich auf jeder Seite. Man erhielt den Eindruck, als ob der Kometenschweif um eine Axe rotire, die durch die Sonne geht, so daß er gleichsam geflochten erscheint. Ähnliches Aussehen hatte der Komet am 8. und spurweise am 9. Mai bewahrt. Der Hauptschweif war immer gerade, nur am 6. Mai begann  $30^\circ$  vom Kopfe entfernt eine scharfe Biegung. Am 18. Mai war der Schweif schmal und deutlich gekrümmt. Die Krümmung war am 19. noch stärker geworden, wobei die concave Grenze des Schweifes als scharfe Linie, die andere Kante in halber Länge unterbrochen erschien. Die Aufnahme vom 5. Juni zeigt einen kurzen, kräftigen Mittelschweif, beiderseits begleitet von einem halb so langen Nebenschweif. Spuren solcher Seitenstreifen zeigten sich noch bis zum 13. Juni. Auf einigen Aufnahmen wurde auch die Richtung des Hauptschweifes gemessen; seine Axe fiel fast genau in die Verlängerung des Radiusvectors, von der sie durchschnittlich nur  $1.6^\circ$  abwich.

Der Nebenkern im Mai wurde auch anderwärts beobachtet, so von Barnard auf der Yerkessternwarte und von Archenhold mit dem 25-Zöller der Sternwarte Treptow bei Berlin.

Am 18. Mai und 9. Juni untersuchte Perrine den Swift'schen Kometen auf etwaige Refractionswirkung der Komagase<sup>1)</sup>. Er maasß jeweils die Distanzen zweier Sterne, zwischen denen der Komet hindurchlief. Die Refraction hätte die Abstände vergrößern müssen, jedoch es war keine Spur eines derartigen Einflusses zu bemerken. Daraus ist auf eine sehr geringe Dichte der Gashülle des Kometen zu schließen.

Die Bahnelemente sind von C. J. Merfield aus einer

1) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 17.

großen Anzahl von Beobachtungen berechnet, die fast die ganze Sichtbarkeitsdauer des Kometen umfassen <sup>1)</sup>. Das Ergebniß ist eine wenig von der Parabelform abweichende Hyperbel:

$$\begin{array}{l} T = 1899 \text{ April } 13 \cdot 01495 \text{ M. St. Berlin} \\ \omega = 8^{\circ} 41' 55 \cdot 7'' \\ \Omega = 24 \ 59 \ 18 \cdot 3 \\ i = 146 \ 15 \ 27 \cdot 8 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \end{array}} \right\} 1899 \cdot 0$$

$$\begin{array}{l} q = 0 \cdot 326569 \\ e = 1 \cdot 0003945 \end{array}$$

Komet 1899 II ist der merkwürdige periodische Komet Holmes, dessen außerordentliche Helligkeitswechsel während der ersten Erscheinung 1892—93 den Lesern noch in Erinnerung sein werden (Jahrb. XXIX, 49, XXXIII, 71). Im vorigen Jahre zog der Komet seines Weges ohne irgend etwas abnormes zu verrathen, er war und blieb nur äußerst schwach. Beobachtungen sind blos von der Lidsternwarte bekannt geworden, abgesehen von photographischen Aufnahmen in Heidelberg. Perrine fand ihn nicht weit von dem Orte, der von Zwiers berechnet war, am 10. Juni auf. Es war ein 30'' großer Nebel, der so hell wie Sterne 16. Gr. geschätzt wurde. Im Juli wurde er etwas heller, am 6. war er 15. Gr., am 9. etwa 14. Gr., dagegen tarirte ihn Perrine am 15. Juli wieder blos 15·5. Gr. mit etwas hellerer Mitte. Für den 30. Sept. gibt derselbe Beobachter die Größe 14·5 bei 15'' Durchmesser an, am 28. Oct. schätzte er den Kometen 14. Gr. bei 20'' Durchmesser, am 6. Nov. 15. Gr., am 24. Dec. 16. Gr. und nur noch 10'' bis 15'' messend, während die letzte Beobachtung am 20. Januar 1900 gelang, als der Komet wieder mit 16. Gr. an der Sichtbarkeitsgrenze stand. Ein Kern war nie zu sehen, wohl aber war der Nebel gegen die Mitte immer etwas verdichtet <sup>2)</sup>. Die vorläufig corrigirten Elemente von Zwiers lauten <sup>3)</sup>:

$$\begin{array}{l} T = 1899 \text{ April } 28 \cdot 09217 \text{ M. St. Berlin} \\ \omega = 14^{\circ} 4' 21 \cdot 0'' \\ \Omega = 331 \ 43 \ 32 \cdot 0 \\ i = 20 \ 48 \ 9 \cdot 9 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \end{array}} \right\} 1899 \cdot 0$$

1) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 23.

2) Astron. Journal Bd. XX p. 188.

3) Astron. Nachrichten Bd. 150 S. 341.

$$\begin{aligned} q &= 2.128102 \\ e &= 0.411846 \\ U &= 2510.712 \text{ Tage} \end{aligned}$$

Komet 1899 III, der periodische Komet Tuttle wurde bei seiner Wiederkehr von M. Wolf und A. Schwassmann in Heidelberg am 5. März photographisch aufgenommen und von Perrine unabhängig am 7. März gefunden. Er durchlief Triangel, Widder, ging nördlich an den Plejaden und Hyaden vorbei, worauf er für die nördliche Halbkugel wegen seines südlichen Standes in der Dämmerung verschwand. Mitte März war der Komet ein schwacher Nebel von 1' Durchmesser mit geringer Verdichtung. Perrine vermochte auch einen winzigen Kern 16. Gr. zu erkennen. Die Helligkeit nahm bald zu, wie folgende Schätzungen Perrine's zeigen:

9. März . . . .	11.5.—12. Gr.	1' Durchm.
4. April . . . .	10.5.—11. Gr.	1 "
5.—13. " . . . .	10	1.5 "
19. " . . . .	heller als 10. Gr.	2 "

Am 1. Mai schließen die Lichtbeobachtungen. Vom 26. Juni bis 10. Juli beobachtete ihn Innes mit dem 7-Zöller der Lick-Sternwarte, hatte aber stets Mühe, den Kometen zu sehen, selbst bei dunklem Gesichtsfelde.

3. Nachts giebt folgende verbesserte Bahnelemente:

$$\begin{aligned} T &= 1899 \text{ Mai } 4.5512 \text{ M.St. Berlin} \\ \omega &= 206^{\circ} 39' 9.4'' \\ \Omega &= 269 \ 49 \ 58.6 \\ i &= 54 \ 29 \ 16.8 \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \end{aligned}} \right\} 1900.0$$

$$\begin{aligned} q &= 1.019130 \\ e &= 0.821712 \\ U &= 13.6667 \text{ Jahre} \end{aligned}$$

Komet 1899 IV (zweiter periodischer Komet Tempel). — Als dieser Komet von Tempel im Jahre 1878 zum letzten Male beobachtet wurde, war seine Lichtstärke, berechnet nach der Formel  $H = 1 : r^2 \Delta^2$  ( $r$  = Entfernung von der Sonne,  $\Delta$  = Entfernung von der Erde), gleich 0.113. Bei der Wieder auffindung im Jahre 1894 durch Finlay war  $H = 0.190$ . Man hätte darnach die Wiederentdeckung schon im März oder Anfang April erwarten sollen. In Heidelberg wurde Mitte März photographisch gesucht, indessen ohne Erfolg. Der Komet

stand damals allerdings mitten in der Milchstraße. Erst am 6. Mai gelang Perrine die Wiederauffindung des noch äußerst schwachen Kometen, als H nahezu gleich 0,5 sein sollte. Dieser Astronom hat den Kometen auch am längsten verfolgt bis 1. December und sein Aussehen sorgfältig notirt<sup>1)</sup>. Seine Angaben sind hier tabellarisch zusammengestellt und zwar bedeutet M die geschätzte Helligkeitsgröße, d den Durchmesser, Δ den Abstand von der Erde, H die berechnete Lichtstärke ( $1 : \Delta^2 r^2$ ), worauf noch Bemerkungen über den Kern folgen:

Tag	M	d	Δ	H	Kern oder Verdichtung
7. Mai	15. Gr.	10"	0·857	0·51	— — — —
11. "	14·7. "	—	0·815	0·58	mittl. Verdichtung
12. "	13. "	15	0·804	0·60	helle Verdichtung
19. "	14. "	5	0·735	0·75	— — — —
3. Juni	13. "	15	0·604	1·23	scharfe Verdichtung
4. "	12. "	—	0·596	1·26	scharfer Kern
9. "	11. "	25	0·558	1·42	sternartige Verdichtung
10. "	11. "	30	0·551	1·52	sternartiger Kern
14. "	10·5. "	60	0·524	1·67	— — — —
16. "	— "	120	0·511	1·80	sternart. Kern 12. Gr.
19. "	10. "	100	0·493	1·95	sternart. Kern 11·5. Gr.
30. "	9. "	120	0·435	2·60	sternart. Kern 10. Gr.
4. Juli	9·5. "	—	0·419	2·86	scharfer Kern 10·5. Gr.
23. Sept.	12. "	30	0·634	1·09	schwacher Kern
22. Nov.	14. "	30	.	.	— — — —
1. Dec.	15. "	60	.	.	kaum verdichtet

Am 14. Juni war der Komet eben im 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub> zöll. Sucher des 12 zöll. Refractors sichtbar. Tags darauf untersuchte Perrine den Kometenkern mit 520 facher Vergrößerung am 36-Zöller und fand ihn völlig gleich einem Stern 12. Gr. Ebenso glich der Kern am 30. Juni einem benachbarten Sternchen 10. Gr., nur die Farbe war verschieden, der Stern erschien gelblich, der Kern bläulichgrün. Am 7. Juli constatirte Perrine, daß der Kerndurchmesser sicher nicht größer als 1/4" war. In diesem Monat war ein kurzer, fächerförmiger Schweif vorhanden.

Während die berechnete Lichtstärke nur auf das 5- bis 6 fache der Anfangshelligkeit wuchs, hat der Komet von 15. Gr. bis zur 9. Gr. aufgenommen, was einer Lichtvermehrung auf min-

1) Astronom. Journal Bd. XX p. 168.



destens den 200fachen Betrag entspricht. Man sieht an diesem Beispiel aufs deutlichste, einen wie großen Einfluß die Annäherung eines Kometen an die Sonne auf seine Leuchtkraft ausübt. Der Durchmesser des Kerns kann am 7. Juli nicht größer als 70 km gewesen sein. Würde der Kern das Sonnenlicht ebenso reflectiren wie etwa der Planetoid Ceres, dann würden die Größenschätzungen Perrine's im Juni und Juli auf einen Durchmesser von nur 12 bis 24 km führen, vergleichbar dem der kleinsten Planeten. Da aber auch das Kernlicht stärker zugenommen hat, als nach der Abnahme der Entfernungen zu erwarten war, so rührt es zum Theil auch von eigener Lichtentwicklung her; der wahre Kerndurchmesser könnte somit noch wesentlich kleiner sein als 12 km.

Interessant sind einige Heidelberger Aufnahmen des Kometen vom 17. und 19. Juli<sup>1)</sup>. Man kann darauf einen nach Norden gerichteten diffusen Schweif erkennen, sowie einen ausgesprochenen Kern, dessen Helligkeit durch Vergleichung mit nahestehenden Planetoiden gleich 10·6. Gr. zu schätzen ist.

Unter den bekannten periodischen Kometen hat der zweite Tempel'sche nach dem Ende'schen die kürzeste Umlaufszeit. Seit 1878 hat er seitens des Planeten Jupiter sehr starke Störungen erlitten, die sich zwischen 1906 und 1911 noch bedeutend vergrößern werden. Der Komet wird einen wichtigen Beitrag zur genauen Bestimmung der Jupitermasse liefern. Schulhof's Elemente für die verfloßene Erscheinung lauten<sup>2)</sup>:

$$\begin{array}{lcl}
 T & = & 1899 \text{ Juli } 28.57567 \text{ M.Zt. Berlin} \\
 \omega & = & 185^{\circ} 36' 20.0'' \\
 \Omega & = & 120 \quad 57 \quad 56.3 \\
 i & = & 12 \quad 38 \quad 52.6 \\
 q & = & 1.388529 \\
 e & = & 0.542110 \\
 U & = & 1928.81 \text{ Tage}
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} 1899.0$$

Komet 1899 V ist von Giacobini in Nizza am 29. Sept. entdeckt worden, einige Grad östlich von  $\epsilon$  Ophiuchi. Er wurde als schwacher Nebel mit 1' im Durchmesser beschrieben. Aus Beobachtungen bis zum 22. Oct. hat S. R. Wint her folgende

1) Astron. Nachrichten Bd. 150 S. 109.

2) Ebenbas. Bd. 149 S. 375.

Elemente berechnet <sup>1)</sup>, welche durch den späteren Lauf des Kometen als nahe richtig bestätigt worden sind:

$$\begin{array}{l} T = 1899 \text{ Sept. } 13^{\text{h}} 9^{\text{m}} 17^{\text{s}} \text{ M.St. Berlin} \\ \omega = 10^{\circ} 9' 54.1'' \\ \Omega = 272 \quad 16 \quad 11.9 \\ i = 77 \quad 3 \quad 8.4 \\ q = 1.78203 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \\ q \end{array}} \right\} 1899.0$$

Infolge seiner langsamen, gleichförmig nach Nordosten gerichteten Bewegung konnte der Komet lange in das Jahr 1900 hinein verfolgt werden.

Ueber sein physisches Verhalten ist nichts besonderes zu berichten, was bei der großen Periheldistanz nicht zu verwundern ist.

Periodische Kometen. — Der Komet 1892 V, von Barnard auf einer photographischen Aufnahme am 12. Oct. 1892 entdeckt und in einer Bahn laufend, welche der des Wolf'schen periodischen Kometen ähnlich ist, besitzt eine noch nicht genau berechenbare Umlaufszeit von 6.2 bis 6.8 Jahren. Er hätte im Vorjahre wiederkehren sollen. In Heidelberg haben Wolf und Schwassmann auf Grund der Berechnungen Coniel's an 26 Tagen etwa 55 Stunden auf photographische Nachsuchungen verwendet <sup>2)</sup>. Dabei wurde ein 1200 bis 1600 Quadratgrade großes Stück der Himmelsfläche aufgenommen, aber außer dem Kometen Holmes kein kometenartiges Object angetroffen. Daraus zieht Wolf den Schluß, daß die Anzahl der teleskopischen Kometen eine sehr geringe ist. Auch seine seit Jahren fortgesetzten Planetoidenaufnahmen bestätigen die Seltenheit der Kometen. Andererseits zeigt das oben ausführlich angegebene Verhalten des zweiten Tempel'schen Kometen, wie kurz die Lichtentwicklung dieser Gestirne dauert, wie beschränkt also die Zeit ist, innerhalb welcher uns ein bestimmter Komet sichtbar werden kann. Ebenso ist der Gesichtskreis räumlich sehr beschränkt; man darf behaupten, daß von allen Kometen, welche z. B. in einem Jahre eine mäßige Periheldistanz erreichen, kaum der zehnte Theil aufgefunden wird.

Der Finlay'sche Komet (1886—1893) ist in seinem letzten Periheldurchgang nicht aufgefunden worden, was bei seiner

1) Astron. Nachrichten Bd. 150 S. 429.

2) Ebenbas. Bd. 151 S. 395.

ungünstigen Stellung (er ging fast immer mit der Sonne auf und unter) und seiner großen Entfernung von der Erde vorausszusehen war. Recht günstig gestaltet sich dagegen sein Lauf in der nächsten Erscheinung im Jahre 1906; er wird sich der Erde dann auf weniger als 30 Mill. km nähern, während er 1899/1900 in über zehnfacher Distanz verblieb. Zwischen 1908 und 1912 wird seine Bahn starke Veränderungen durch den Jupiter erfahren, dem der Komet auf einen halben Erdbahnradius sich nähert. Die Bahnberechnung ist von L. Schulhof in Paris ausgeführt worden <sup>1)</sup>).

Aus den im Jahre 1894/95 angestellten Beobachtungen des periodischen Kometen de Vico-Swift hat F. S. Seares folgende Elemente abgeleitet:

$$\begin{array}{l} T = 1894 \text{ Oct. } 12 \cdot 20097 \text{ M. St. Berlin} \\ \omega = 296^{\circ} 34' 47 \cdot 7'' \\ \Omega = 48 \ 48 \ 23 \cdot 4 \\ i = 2 \ 57 \ 55 \cdot 8 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} T \\ \omega \\ \Omega \\ i \end{array}} \right\} 1900 \cdot 0$$

$$\begin{array}{l} q = 1 \cdot 391749 \\ e = 0 \cdot 571578 \\ U = 2138 \cdot 61 \text{ Tage} \end{array}$$

Siernach würde der nächste Periheldurchgang auf den 20. Aug. 1900 fallen; wegen der beträchtlichen Jupiterstörungen wird sich dieses Datum stark verschieben.

Ende 1900 oder Anfang 1901 gelangt der seit 1878 unsichtbar gebliebene Brorsen'sche Komet in sein Perihel; ob dieses Mal seine Auffindung gelingen wird, ist sehr zweifelhaft. In den Juli fällt die Sonnennähe des Kometen Denning 1894 I von 7 Jahren 5 Monaten Umlaufszeit; er wird wegen seiner ungünstigen Stellung nicht zu beobachten sein. Mitte Sept. geht Komet Ende durch sein Perihel; während der zwei vorangehenden Monate wird er gut zu sehen sein.

Ältere Kometen. — Für den Kometen 1898 I (Perrine) hat F. D. Curtis eine elliptische Bahn mit der Umlaufszeit von 402·8 Jahren berechnet <sup>2)</sup>; die vorige Erscheinung dieses Gestirns hätte also um das Jahr 1500 stattfinden müssen. — Der Komet 1898 VI (Perrine) wurde vom Entdecker auf der Lidsternwarte vom 14. Juni bis 10. Aug. beobachtet. Ueber

1) Bulletin Astronomique Bd. XVI p. 401.

2) Publ. Astr. Soc. of the Pacific Bd. XI p. 80.

die Helligkeit des ganzen Kometen (K), des Kerns (k), den Durchmesser (d) und den Schweif (s) werden u. a. folgende Angaben gemacht <sup>1)</sup>:

	K	k	d	s
15. Juni	10·5. Gr.	—	1·5'	—
28. "	—	10·8. Gr.	—	—
17. Juli	8·5. "	10·0. "	—	kurz
28. "	7·5. "	9·5. "	—	3' bis 4' lang
7. Aug.	—	9·0. "	—	—

Der Komet 1898 VII (Coddington) wurde auf derselben Sternwarte vom 11. Juni 1898 bis zum 6. Dec. 1899, nahezu achtzehn Monate hindurch verfolgt. Seine Helligkeit war zuletzt sehr gering, 15. Gr., während die Entfernungen von der Sonne auf 700 Mill. km und von der Erde auf 780 Mill. km angewachsen waren. — Vom Kometen 1898 IX hat Perrine ähnliche Beobachtungen gemacht wie vom VI. <sup>2)</sup>, die dessen rasche Lichtzunahme illustriren:

	K	k	d	s
13. Sept. . . . .	8.—9. Gr.	—	5'	kurz
18. " . . . .	7·8. "	8·9. Gr.	—	"
19. " . . . .	7. "	scharf	—	"
22. " . . . .	mit freiem Auge sichtbar			
26. " . . . .	sehr hell, k scharf, 9. Gr.			
3. Oct. . . . .	k nicht ganz sternartig, 8·0. Gr.			

Von einer größeren Anzahl Kometen aus den letzten Jahren hat J. Poletschek in Wien Helligkeits- und Größenbestimmungen geliefert <sup>3)</sup>. Er giebt die geschätzte Gesamthelligkeit in Größenklassen m, theilweise auch die auf die Entfernungseinheit (r und  $\Delta$ ) reducirte Größe  $m_1$ , ferner den scheinbaren Durchmesser d und die Schweiflänge s an:

Komet 1896 VI			Komet 1896 VII		
1896	m		1896/97	m	d
Aug. 8, 16, 18	11·5. Gr.		Dec. 28	8·4. Gr.	4·5'
Sept. 8, 12 . .	10·5. "		Jan. 2	8·5. "	3·2
Oct. 2 . . . . .	11. "		" 20	10·5. "	—
" 4, 6, 8 . .	11·5. "		" 27	10·8. "	2·0
Nov. 1. . . . .	11·8. "		" 28	11. "	—

1) Astronom. Journal Bd. XX p. 99.

2) Ebenbas.

3) Astron. Nachrichten Bd. 149 S. 53.

Komet 1897 I				Komet 1897 III			
1896	m	d		1897	m	d	
Nov. 5	11.2. Gr.	—		Oct. 19	8.7. Gr.	2'	
" 25	10.5. "	1.5'		" 26	9.3. "	2.5	
Dec. 2	9.7. "	2.2		" 27	9.5. "	—	
" 8	9.5. "	2.7		" 28	9.0. "	3	
" 29	9. "	—		" 30	10. "	—	

Komet 1898 IX						
(T = Oct. 20, q = 0.42)						
1898	m	r	$\Delta$	m <sub>1</sub>	d	s
Sept. 15	7.6. Gr.	0.93	1.51	6.8. Gr.	—	—
" 16	7.4. "	0.91	1.51	6.7. "	2'	5'
" 17	7.2. "	0.89	1.48	6.6. "	—	—
" 18	7.0. "	0.85	1.48	6.5. "	—	—
" 21	6.8. "	0.81	1.45	6.4. "	2.5	10
Oct. 4	6. "	0.59	1.38	6.5. "	—	—

Komet 1898 X						
(T = Nov. 23, q = 0.76.)						
1898	m	r	$\Delta$	m <sub>1</sub>	d	
Oct. 23	7.8. Gr.	0.96	0.62	8.9. Gr.	2.5'	
" 30	7.9. "	0.89	0.68	9.0. "	1.9	
Nov. 3	7.7. "	0.85	0.74	8.7. "	2	
" 9	7.8. "	0.79	0.89	8.5. "	2	
" 19	8.3. "	0.76	1.18	8.6. "	—	
" 26	8.9. "	0.76	1.38	8.8. "	—	

Beobachtungen der Spectra einiger neuerer Kometen haben W. W. Campbell und W. S. Wright am großen Lick-refractor angestellt <sup>1)</sup>. Das Spectrum des K. 1898 I erschien direct gesehen normal; die drei charakteristischen Kohlenstoffbänder überlagerten ein continuirliches Spectrum, das verhältnißmäßig kräftig war. Auch beim Kometen 1898 VII waren am 11. Juni die Bänder sehr schwach im Vergleich mit dem continuirlichen Spectrum; jene im Gelb und Blau waren nur schwer sichtbar. Ueberhaupt schien das Bandenspectrum in den äußeren Kometenpartien stärker zu sein als im Kern. Am 16. Juni waren die Bänder auch im Kernspectrum kräftiger geworden. Im Spectrum des Kometen 1898 X waren am 3. Nov. die drei Bänder leicht sichtbar, das grüne Band war vier- bis sechsmal heller als die

1) Astrophys. Journal Bd. X p. 173.

beiden andern. Das continuirliche Spectrum war sehr schwach und nur am Kern mit breitgeöffnetem Spectroskopspalte erkennbar. Für photographische Spectraufnahmen waren diese Kometen nicht hell genug.

Dagegen konnte das Spectrum des Kometen 1899 I wiederholt photographirt werden. Die meisten von den aufgenommenen Linien finden sich in den Spectren des Kohlenstoffs und Cyans. Eine Linie mit der Wellenlänge  $409.92 \mu\mu$  steht nahe am Ort der Cyanlinie  $410.1$ ; wegen der Lichtschwäche der letzteren ist aber die Identität zu bezweifeln und es fragt sich, ob nicht etwa die Wasserstofflinie  $H\delta$  ( $410.19$ ) vorliegt. Bis jetzt ist Hydrogen in Kometen spectroscopisch nicht nachgewiesen; Bredichin's Theorie der Kometenschweife verlangt für die Schweife des I. Typus das Vorhandensein dieses leichten Elements. In seinem Aussehen war der Kometenkopf verwaschen und besaß einen ungefähr  $4''$  großen Kern. Während im Kernspectrum eine Linie  $405.2 \mu\mu$  völlig gleiche Helligkeit wie die Linie  $387.0$  zeigt, erstreckt sich letztere in der Nebelhülle wohl viermal soweit als jene. Die Linien  $387.0$  und  $388.0$  nehmen in der Kernregion stetig und nur wenig zu, wogegen bei allen anderen Linien der Lichtzuwachs ein ganz plötzlicher ist. Dieses Verhalten würde einen wesentlichen Unterschied der Spectra des Kerns und der Koma anzeigen. In der Hauptsache gleicht das Spectrum des Kometen 1890 I den Spectren der früher auf der Licksternwarte untersuchten Kometen Nordame 1893 II und Gale 1894 II (Jahrb. XXX, 51, XXXI, 55).

Kometarische Meteore. — Sehr viel ist im vorigen Jahre über den Leonidenschwarm geschrieben worden, von dem eine ähnlich großartige Erscheinung erwartet wurde, wie es jene von 1833 und 1866 waren, in welchen in einer Stunde viele Tausende von Sternschnuppen herabregneten. Die Erwartungen wurden aber gänzlich enttäuscht, woran zu einem geringen Theil der helle Mondschein in den Nächten um die Mitte November schuld war. Einige Wiener Astronomen waren mit Rücksicht auf unsere ungünstige Herbstwitterung nach Indien gereist, sahen aber nur einige Duzend und dazu fast ausschließlich schwache Meteore. Andere Beobachter hatten sich von Wien aus nach den Alpen begeben; auf dem Schneeberg (1800 m) wurden am 14. Nov. von  $14^h$  bis zum Morgen 134, auf dem Sonnmwendstein (1523 m)

105 Sternschnuppen gezählt<sup>1)</sup>. Im oberen Rhonethal war von R. Gautier ein Beobachtungsdienst an vier Stationen organisiert worden<sup>2)</sup>. Am besten war auch hier das Wetter am 14. Nov.; in Genf wurden in 6 Stunden 49 Leoniden gezählt, auf den drei höheren Stationen in 7 bis 8 Stunden dagegen 143, 211 und 94 Leoniden. Am folgenden Tage war die Ausbeute nur noch gering. In Palermo<sup>3)</sup> sahen am 12. Nov. vier Beobachter in drei Stunden 15 Leoniden unter 125 Sternschnuppen, am 14. jedoch in anderthalb Stunden unter 132 Meteoren rund 100 Leoniden. Auf dem Elsäßer Belgen (1390 m) beobachteten K. H. Old und E. Bell aus Straßburg am 14. Nov. in acht Stunden gleichfalls 100 Leoniden, von denen die Hälfte zwischen 17<sup>h</sup> 18<sup>m</sup> und 18<sup>h</sup> 3<sup>m</sup> erschienen. Während einer von Straßburg aus begonnenen Ballonfahrt am 15. Nov. bemerkte Tetens dagegen nur 10 Leoniden<sup>4)</sup>.

In München hat R. Hertel am 14. Nov. zwei Leoniden photographirt und den Radianten  $AR = 155^{\circ} 54' 1''$ , Decl.  $= + 22^{\circ} 17' 8''$  (1899-0) aus den Richtungen der Flugbahnen bestimmt. In Berlin (Urania Sternwarte) und Friedenau gelang am 15. Nov. die gleichzeitige Aufnahme eines Meteors, dessen Flugbahn nach Höhe und Lage durch Ausmessung der Platten jedenfalls genau zu ermitteln sein dürfte.

Auch die Anzahl der um den 24. Nov. erwarteten Sternschnuppen aus der Bahn des seit 1852 verschollenen Biel'schen Kometen war mäßig, obschon letzterer oder mindestens seine Ueberreste wenige Monate zuvor dieselbe Begegnungsstelle mit der Erdbahn kreuzen mußte. In Athen wurden am genannten Tage nur 20, am nächsten 4 Bieliden gezählt. Benko in Pola macht folgende Zählungsergebnisse bekannt<sup>5)</sup>:

22. Nov.	6 <sup>h</sup>	bis	8 <sup>h</sup>	3	Bieliden	3	sporad. Meteore
23. "	5·7	"	11·5	24	"	9	Tauriden 6 Lyriden
24. "	5·8	"	8·2	33	"	4	" 2
25. "	8	"	10·3	7	"	3	" 2 Perseiden
26. "	5·7	"	7·2	2	"	0	" 1 "

1) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 185.

2) Ebenda. S. 195.

3) Ebenda. S. 203.

4) Ebenda. S. 117.

5) Ebenda. S. 377.

An der Station Pötschach der österr. Südbahn (433 m) zählte R. Kosteritz am 23. und 24. Nov. die Vieliden <sup>1)</sup>; am ersten Tage erschienen nur 14, am folgenden ergaben sich die Zahlen:

6 <sup>h</sup> bis 6:5 <sup>h</sup>	5 Meteore	8:5 <sup>h</sup> bis 9:0 <sup>h</sup>	5 Meteore
6:5 " 7:0	9 "	9:0 " 9:5	7 "
7:0 " 7:5	13 "	9:5 " 10:0	20 "
7:5 " 8:0	12 "	10:0 " 10:5	14 "
8:0 " 8:5	6 "	10:5 " 10:7	6 "

Am gleichen Abende machte Kosteritz auch photographische Aufnahmen, wobei vier an einem Stativ befestigte Apparate, die auf benachbarte Himmelsflächen gerichtet waren, gebraucht wurden. Auf den Platten verzeichneten sich die Wegspuren von drei Vieliden und einer anderen Sternschnuppe.

Auf dem Sonnenstein wurden am 23. Nov. 66, am 24. Nov. 240 Meteore beobachtet, ein klarer Beweis für die Ueberlegenheit der Bergstation, wenigstens was die Sichtbarkeit von Meteoren anlangt.

Diesen beiden Meteorströmen kamen 1899 die Perseiden an Reichthum nahezu gleich. In Bristol zählte Denning an 12 Nächten vom 29. Juli bis 16. Aug. 253 Perseiden unter 425 Meteoren, und zwar kamen 231 Perseiden während 18 Stunden vom 9. bis 14. August. Antonia di und Mathieu zählten in Juvisy vom 10. bis 13. Aug. 339 Meteore, und in Athen sah man vom 4. bis 14. Aug. in zusammen 65 Stunden über 1000 Sternschnuppen. Die stündliche Häufigkeit betrug am 8. 15, am 9. 19, am 10. 39, am 11. 28 und am 12. 20 Meteore. Sehr viele Meteore zählten Wolf und Schwassmann auf dem Königstuhl <sup>2)</sup>, alle halbe Stunden sich ablösend, nämlich

Tag	Zeit	Perf.	andere	stündl.
9. Aug. . . . .	10 <sup>h</sup> 17 <sup>m</sup> bis 13 <sup>h</sup> 2 <sup>m</sup>	39	8	14.1
10. " . . . . .	10 17 " 14 32	202	10	47.5
11. " . . . . .	9 47 " 14 32	241	14	50.8
13. " . . . . .	10 3 " 15 3	124	26	25.2
14. " . . . . .	11 18 " 15 3	65	22	17.4

D. Slavik in Kalosca, der in 46 Stunden vom 5. bis 15. Aug. 451 Perseiden und 192 sonstige Sternschnuppen be-

1) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 373.

2) Ebendas. S. 53.



obachtete, hebt das häufige Erscheinen zweier oder mehr Meteore im gleichen Moment hervor. Zweimal sah er eine Gruppe aus fünf Meteoriten <sup>1)</sup>).

W. P. Elkin hat vor seinem Meteorographen (Jahrb. XXXV, 74) gelegentlich der Perseidenerscheinung 1899 eine Scheibe rotiren lassen, welche die Objective in kurzen Perioden momentan verdeckt <sup>2)</sup>. Die Flugbahnen je eines Meteors vom 31. Juli und 8. Aug. zeigen drei oder vier Unterbrechungen, die eines am 7. Aug. aufgenommenen Meteors sogar deren zehn bis zwölf. Diese Unterbrechungen bieten in Verbindung mit der bekannten Umdrehungsgeschwindigkeit der verdeckenden Scheibe ein gutes Mittel, die Geschwindigkeit der Meteore zu bestimmen.

Durch eine andere von Cerasi in Moskau erdachte Vorrichtung hat Mostow an den Perseiden von 1898 Geschwindigkeitsbestimmungen gemacht <sup>3)</sup>. Bei diesen ersten Versuchen ergab sich, daß die Sternschnuppen 50 ihrer Bahnen durchschnittlich in 0.063 Secunden (0.048<sup>s</sup> bis 0.092<sup>s</sup>) zurücklegten.

Der berühmte englische Meteorforscher F. W. Denning hat kürzlich ein Verzeichniß von 4367 Radiationspunkten herausgegeben <sup>4)</sup>, die sich auf 278 Radiantengruppen vertheilen und aus den Beobachtungen von etwa 120 000 Sternschnuppen und Feuerkugeln berechnet sind. Die Radianten sind über den Himmel ungleichförmig zerstreut; es entfallen auf

A R		Radianten	A R		Radianten
0 <sup>h</sup>	bis 4 <sup>h</sup>	1278	12 <sup>h</sup>	bis 16 <sup>h</sup>	461
4	" 8	763	16	" 20	648
8	" 12	513	20	" 24	703

Nicht gering ist die Zahl solcher Radianten, aus welchen Monate hindurch Meteore kommen. Unter diesen langdauernden Radianten, die wegen der Unveränderlichkeit ihrer Stellung auch „stationäre“ genannt werden, finden sich „seltsamer Weise“ auch solche, die mit den Radianten reicher periodischer Sternschnuppenschwärme zusammenfallen, wie z. B. mit den Perseiden, Leoniden, Bieliden. Diese Thatfache genügt auch um zu beweisen, daß die

1) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 55.

2) Astronom. Journal Bd. XX p. 102.

3) Bulletin astronomique Bd. XVI p. 242.

4) Memoirs of the Royal Astr. Soc. Bd. LIII p. 203.

stationären Radianten in Wirklichkeit „zusammengesetzte“ Radianten sind, wie sie Bredichin bezeichnet<sup>1)</sup>). Auch sind diese Strahlungspunkte nicht beständig, sondern mit Unterbrechungen thätig; es handelt sich jedesmal bei einem Neubeginn der Thätigkeit um einen anderen, in einer andern Bahn laufenden Schwarm. So kommen aus der Gegend von  $\beta$  Persei Meteore fast in jedem Monat vom März bis zum December. Bredichin hat aus dieser Radiantenposition für 18 verschiedene Zeitpunkte die Bahnen der Meteore um die Sonne berechnet (parabolische Form voraussetzend) und 13 ganz wesentlich von einander abweichende Elementensysteme erhalten. Unter besonderen Umständen kann ein Radianant etliche Wochen lang seine Stellung am Himmel unverändert beibehalten; eine auf viele Monate verlängerte Begegnung der Erde mit demselben Schwarme aus derselben unverrückten Richtung wäre nur möglich, wenn der Schwarm eine Breite von Hunderten von Millionen Kilometern besäße und eine Geschwindigkeit, gegen welche die der Erde verschwindend klein sein würde. Dies ist aber nach Denning's eigenen Beobachtungen nicht der Fall.

Besondere Beachtung verdienen G. v. Nießl's Untersuchungen über die Geschwindigkeiten der Meteore in ihren Bahnen um die Sonne<sup>2)</sup>. Dieser Forscher zeigt, daß bei Meteoren, deren Strahlungspunkte in der Gegend des Zielpunktes der Erdbewegung liegen, kleine Schätzungsfehler der Flugdauer oder der Bahnlänge große Fehler in den zu bestimmenden Meteorgeschwindigkeiten hervorbringen. In der Regel wird die Dauer der Sichtbarkeit zu lang angegeben, so daß zu kleine Geschwindigkeiten erhalten werden. So würden für Meteore, deren Radiananten vom Apex um  $0^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $180^\circ$  absteigen, statt einer Geschwindigkeit von 42 km, wie sie der Parabel entspricht, Geschwindigkeiten von 18, 30, 36 und 38 km erhalten werden, wenn die Flugdauer zu  $3^s$  anstatt  $2^s$  geschätzt worden wäre. In der That läßt sich ein solcher Einfluß ungenauer Zeitschätzungen sowohl an einer Liste von 107 Meteoren und Sternschuppen, deren Bahnen von Denning berechnet sind, wie an 100 von v. Nießl untersuchten Bahnen auffallend großer Feuerfugeln erkennen. Ist  $E$  der Winkelabstand der Radiananten vom Apex der Erde,  $n$  die Zahl der Meteore und  $v$  ihre durchschnittliche Ge-

1) Bull. de l'acad. de St. Pétersb. Bd. XII p. 95.

2) Astron. Nachrichten Bb. 152 S. 1.

geschwindigkeit, so ergeben die genannten Verzeichnisse folgende Tabelle:

Denning				v. Nießl			
E	n	v		E	n	v	
0° bis 30°	9	42 km		27° bis 80°	13	52 km	
0 " 60	18	44 "		80 " 90	9	61 "	
0 " 90	36	46 "		90 " 110	22	60 "	
90 " 180	22	46 "		110 " 140	18	57 "	
100 " 180	18	48 "		140 " 180	9	54 "	

Die Unsicherheit bei kleinen Werthen von E ist für Denning's Meteore 15 km, für v. Nießl's Meteore 11 km, sie sinkt für große E herab auf 7 km. Bei den großen Feuerkugeln bemerkt man noch ein Abnehmen der Geschwindigkeit gegen den Antiapex hin. Dies kommt daher, daß die hier auftretenden Meteore bei ihrer mäßigen relativen Geschwindigkeit (Differenz ihrer wahren und der Erdgeschwindigkeit) in der Atmosphäre einen geringeren Widerstand erfahren und deshalb tiefer in diese eindringen. An dem letzten Stüd ihrer Flugbahn macht sich die Verlangsamung in Folge jenes Widerstandes bemerkbar und führt zu einer zu kleinen Durchschnittsgeschwindigkeit. Die Meteore aus der Apeergegend, die der Erde entgegenlaufen, werden schon in den höchsten Atmosphärenschichten sehr stark gehemmt und enorm erhitzt, so daß sie schon nach Zurücklegung einer ganz kurzen Flugbahn zerfliegen und verbrennen oder zerfließen. Auf alle Fälle übertrifft die räumliche Geschwindigkeit vieler Meteore, wie man sieht, die parabolische (42 km) ziemlich erheblich, ein Beweis für den hyperbolischen Charakter der Bahnen der Feuerkugeln, die im Gegensatz zu den kometarischen Sternschnuppen als stellare, von außerhalb des Sonnensystems stammende Körper zu betrachten sind.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei hier noch eine Berechnung von See über die wahrscheinliche Anzahl der teleskopischen Meteore erwähnt <sup>1)</sup>. Er hat gelegentlich seiner Beobachtungen am 24-Zöller der Lowellsternwarte durchschnittlich alle Stunden bis anderthalb Stunden eine kleine Sternschnuppe das 6' große Gesichtsfeld durchlaufen sehen. Für einen Umkreis von 300 km und bis zu 60° Zenithabstand würde daraus die Zahl der in 24 Stun-

1) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 297.

den aufleuchtenden Meteore eine Million, und für die ganze Erde 1200 Millionen betragen. Die tägliche Zahl der mit freiem Auge sichtbaren Meteore wurde von H. A. Newton auf 10 bis 15 Millionen geschätzt.

### Die Fixsterne.

Während die Bewegungen der Körper des Sonnensystems dank der Entdeckungen von Copernicus, Kepler und Newton in ihrem ursächlichen Zusammenhang uns bekannt sind und zugleich als Mittel dienen, die Anordnung dieses Systems rechnerisch nachzuweisen, steht die weite Welt der Fixsterne wie ein Chaos vor uns. Ueberall erblicken wir hellglänzende Sterne neben unscheinbar schwachen, sehen raschlaufende an fest in ihrer Stellung verharrenden vorüberziehen, wir finden alle Bewegungsrichtungen vertreten ohne mit Bestimmtheit angeben zu können, worin die Bewegung des einzelnen Sterns begründet sein mag. Wächst die Entfernung einer Lichtquelle von uns, so nimmt ihre scheinbare Helligkeit ab und zwar im Quadrat des Abstandes. Daher ist zu vermuthen, daß die schwächeren Sterne auch durchschnittlich die entfernteren sind. Andererseits wäre es nicht undenkbar, daß die nächsten Nachbarn unseres Sonnensystems kleine Körper seien, wogegen in den weiteren Regionen des Raums riesige Gestirne mit hochgesteigerter Leuchtkraft überwiegen. Naturgemäß müßten auch die Geschwindigkeiten, mit denen die Sterne ihre Wege am Himmel beschreiben, immer kleiner erscheinen, je ferner uns diese Sterne stehen, wenn nicht etwa ein uns unbekanntes Gesetz die nahen Sterne langsam, die weitentfernten rasch laufen läßt. So können in einem kugelförmigen Sternhaufen die centralen Sterne fast völlig unbewegt sein, während die Randsterne große Strecken in kurzer Zeit zurücklegen. Thatsächlich haben sich die Entfernungen vieler Sterne mit sehr beträchtlichen Eigenbewegungen größer erwiesen, als daß sie mit den feinsten Meßeinrichtungen hätten bestimmt werden können; die wahren Geschwindigkeiten dieser Weltkörper müssen daher Hunderte von Kilometern betragen (z. B. die des Arktur). Merkwürdiger Weise ist unter den vielen Sternen, die bisher spectroscopisch untersucht worden sind, noch keiner gefunden worden, dessen Geschwindigkeit in der Sechrichtung auch nur einhundert Kilometer erreichte. Sollen wir daraus schließen, daß die räumlichen Bewegungsrichtungen der Sterne

beschränkt sind, daß gewisse Richtungen nur selten vorkommen und andere überwiegen? Und wie verhält es sich endlich mit der Vertheilung und Anordnung der Sterne im Raume? Stehen sie überall durchschnittlich gleich dicht oder drängen sie sich in gewissen Gegenden mehr zusammen als in anderen?

Von diesen Grundfragen der Stellarastronomie beantwortet sich die letzte unmittelbar durch den Anblick des gestirnten Himmels: die wunderbare Sternansammlung, die wir als „Milchstraße“ sehen, ist ein vollständiger Beweis für eine äußerst ungleichförmige Vertheilung der Sterne in verschiedenen Raumgebieten. Aus der Perspective allein erklärt sich der unregelmäßige Verlauf und der wolkige Bau dieser Sternenzone nicht. Noch eine zweite Thatsache ist hier anzuführen. Wenn man kugelförmige Räume um das Sonnensystem als Centrum mit einander vergleicht, deren Halbmesser im Verhältniß von 1 zu 10 stehen, dann müßte die größere Kugel Sterne einschließen, die bis hundertmal oder, was dasselbe ist, bis um fünf Größenklassen schwächer leuchten als die schwächsten Sterne der kleineren Kugel. Nehmen wir letztere so, daß sie alle mit freiem Auge erkennbaren Sterne bis zur 6. Größe umfaßt, deren Anzahl rund fünftausend ist, dann müßte die größere Kugel bei gleichmäßiger Sternvertheilung in ihrem tausendmal größeren Raum fünf Millionen Sterne bis herab zur 11. Gr. einschließen und in einer Kugel von wiederum zehnmal größerem Radius sollten sich fünf Milliarden Sterne befinden, von denen die kleinsten 16. Gr. eben in den mächtigsten Fernrohren der Welt wahrzunehmen wären. Hinter diesen Ziffern bleiben die wirklichen Sternzahlen bedeutend zurück; mit Hilfe der Photographie, die vielleicht noch weiter reicht als das stärkste Teleskop, mögen wohl einige Hunderte, aber nicht Tausende von Millionen Sternen nachzuweisen sein. Die nächstliegende Erklärung des Seltenwerdens der schwächsten Sterne ist die, daß der von Sternen erfüllte Raum begrenzt ist und unsere heutigen optischen Hilfsmittel bis zu dieser Grenze reichen. Weit außerhalb befindliche, ähnliche Sternenträume wären für uns höchstens als Nebelflecken oder überhaupt nicht sichtbar.

Ueber die Gestalt und den inneren Bau des Sternsystems, dem unsere Sonne mit ihrer Planetenwelt angehört, ist viel speculirt worden, theilweise unter Aufwand eines weitläufigen mathematischen Formeltrams, ohne daß ein zweiselfreies Ergebniß

erzielt werden konnte. Alle Anzeichen deuten darauf hin, daß die Milchstraße als ein spiralig gewundener Zug von Sternenschwärmen aufzufassen ist und daß die Sonne selbst ein Glied eines solchen Schwarmes bildet. Im Uebrigen zeigt die Betrachtung der zahlreichen Sterngruppen und der Doppelfernsysteme, daß sehr helle und ganz schwachleuchtende Sterne einander benachbart sein können. Gleiches beweisen die bisherigen Parallaxenbestimmungen; in dem die Sonne zunächst umgebenden, der Entfernungsmessung überhaupt zugänglichen Raumgebiete bis etwa drei „Siriusweiten“, jede gleich 500 000 Erdbahnradien, sind nur ganz wenige von den Sternen der ersten Größe, wohl aber mehrere Duzend schwacher Sterne ermittelt worden.

Nur in den Eigenbewegungen der Sterne spricht sich unverkennbar eine Gesetzmäßigkeit aus, die besonders auffällig wird, wenn die Richtungen dieser Bewegungen allein berücksichtigt werden. Mit solchen Untersuchungen beschäftigt sich seit einer Reihe von Jahren Prof. H. Kobold in Straßburg. Seine letzte Veröffentlichung<sup>1)</sup> bringt eine Vergleichung der Bewegungsrichtungen zahlreicher Sterne beider Hemisphären mit der Richtung nach dem Punkte, Antiape $\gamma$  genannt, der dem Zielpunkte der Sonne gegenüberliegt. Letzeren (Ape $\gamma$ ) nimmt Kobold im Orte AR =  $270^{\circ}$ , Decl. =  $0^{\circ}$ , in der Milchstraße zwischen  $\gamma$  und  $\eta$  Ophiuchi an, nicht wie fast alle anderen Astronomen, welche die Bewegung der Sonne behandelt haben, im Sternbild des Hercules. Es zeigt sich nämlich, daß mehr als die Hälfte der untersuchten Sterne ungefähr auf jene Gegend hinläuft, von der nach Kobold's Annahme die Sonne herkommt, also auf die Gegend des Antiape $\gamma$  in AR =  $90^{\circ}$ , Decl. =  $0^{\circ}$  im Orion. Sterne welche mit der Sonne annähernd parallel laufen, sind selten; nur in der Gegend des Frühlingspunktes sind sie ebenso zahlreich wie die entgegengesetzt laufenden, gewissermaßen hinter der schneller dahineilenden Sonne zurückbleibenden Sterne. Die übrigen Richtungen, welche mit der vorigen größere Winkel bilden, drängen sich besonders um den Ape $\gamma$  und Antiape $\gamma$  zusammen. Der Linie, welche zu dem genannten Aequatorpunkte führt, schmiegen sich die Sternrichtungen entschieden viel besser an als der zum Hercules gehenden Richtung. Somit hat jene Linie auch größeren Anspruch darauf

1) Astron. Nachrichten Bd. 150 S. 257.

als Ziel der Sonnenbewegung zu gelten. Ein Theil der Sterne scheint in gleicher Richtung zu laufen, ein anderer, größerer Theil in entgegengesetzter Richtung; auf den verschiedenen Seiten der Sonnenbahn sind diese zwei Klassen ungleich stark vertreten. Diese Erscheinung würde eine Erklärung in der Annahme finden, daß alle Sterne annähernd gleiche Bewegungsrichtungen besitzen, daß aber die auf der einen Seite der Sonnenbahn gegen den Herbstpunkt hin stehenden Sterne durchschnittlich schneller, die auf der Seite des Frühlingspunktes stehenden langsamer laufen als die Sonne. Letztere würden dann scheinbar zurückbleiben, während jene die Sonne überholen. Man könnte auch denken, daß dieser ganze Sterncomplex oder Sternenschwarm sich um einen innerhalb seiner Grenzen gelegenen Punkt drehe und daß die Sonne seitlich von diesem Punkte stehe. Dann würde man in seiner Richtung beide Bewegungen vorfinden, auf der anderen Seite aber nur die eine. Die Regelmäßigkeit der Erscheinung wird, welches Bild man sich auch von der Constitution unseres engeren Sternsystemes machen mag, durch locale Attractionswirkungen und daraus folgende Ablenkungen von Nachbarsternen, sowie durch Sterne mit abnormen Bewegungen gestört, deren Herkunft vielleicht außerhalb des Systems zu suchen wäre, in einem der anderen Sternschwärme, welche die Milchstraße zusammensetzen.

Falls eine von diesen oder eine ähnliche Auffassung zutrifft, dann wäre es auch verständlich, daß die Distanzänderungen der Sterne entsprechend den spectroscopischen Bestimmungen der Bewegungen längs der Gesichtslinie gering sind im Vergleich zu den senkrecht dazu stehenden Bewegungscomponenten.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Erkenntnis des Fixsternsystemes wird erst dann erreicht werden, wenn die Entfernungen einer großen Anzahl von Sternen ermittelt sein werden. Einstweilen ist unser Wissen in dieser Hinsicht noch sehr beschränkt. Steht ein Stern mehr als drei Siriusweiten von uns ab, so wird seine Parallaxe selbst für unsere besten Meßapparate zu klein; der 300 Mill. km betragende Durchmesser der Erdbahn wird für jene Distanzen ein verschwindender Punkt. Daher werden auch nur selten neue Parallaxenbestimmungen bekannt. Interessant ist das vorläufige Ergebniß einer Messungsreihe, die W. Schur in Göttingen von dem rasch bewegten Doppellsterne 61 Cygni

ausgeführt hat <sup>1)</sup>. Er hat die Stellungen von 61 gegen einen schwachen Nachbarstern gemessen und dabei entdeckt, daß dieser die nämliche oder gar eine noch größere Parallaxe als der Doppelstern besitzt und somit einer der nächsten Fixsterne wäre.

Von De. Bergstrand in Upsala wurde die Photographie zur Ermittlung von Parallaxen angewendet <sup>2)</sup>. Die ersten Versuche sind als wohl gelungen zu bezeichnen. So fand er für den größeren Stern in dem optischen Doppelstern  $\Sigma$  1516 eine Parallaxe von  $0.080''$ , während die beste bisherige Bestimmung von de Ball (1887) den wenig größeren Werth  $0.104''$  geliefert hatte. Als zweites Beispiel wählte er den Stern Nr. 11677 in Argelander-Velsens nördlichem Sternkataloge. J. Franz hatte dessen Parallaxe zu  $0.100''$  gemessen. In Bezug auf die beiden von Franz benutzten Vergleichsterne erhält Bergstrand den nahe identischen Werth  $\pi = 0.108''$ . Aber diese zwei Sterne scheinen selbst merkliche Parallaxen zu besitzen, denn der Anschluß an acht Nachbarsterne führt auf  $\pi = 0.192''$ .

Ohne Zweifel würden sorgfältig ausgeführte photographische Aufnahmen das bequemste Mittel zu systematischen Parallaxenforschungen darbieten, insofern sie auf einmal ein reiches Material liefern, das immer wieder nachgesehen werden kann. Die Ausmessung der Platten würde freilich eine gleichgroße Sorgfalt erheischen und viele Arbeit und Mühe verursachen. Aus diesem Grunde ist wohl bis jetzt eine umfassende Untersuchung dieser Art unterblieben. Parallaxen, die wesentlich kleiner als  $0.1''$  sind, lassen sich aber auch photographisch nicht mehr feststellen. Dagegen wird in Bälde wohl von physischen Doppelsternen die Parallaxe indirect hergeleitet werden können (Jahrb. XXXV, 76), wenn eine größere Anzahl von Bahnen solcher Systeme berechnet und die Linienverschiebungen in den Spectren der Componenten untersucht sein werden.

Eine lebhaftere Thätigkeit herrscht gegenwärtig auf dem Gebiete der Doppelsternforschung. Auf der Perlesternearte beobachtet jetzt Burnham mit dem 40-Zöller, Mitten und Hussen verwenden den 36zöll. Refractor, acht Beobachter haben am Greenwich neuen 27-Zöller mit 700- und selbst

1) Astron. Nachrichten Bd. 150 S. 251.

2) Ebenas. S. 297.



1000 facher Vergrößerung zahlreiche Messungen angestellt, Glasenapp in Domino bei Petersburg, ferner Tomas Solá, Hough, Coleman, Maw, Knorre haben werthvolle Beiträge zur Kenntniß der Doppelsterne geliefert. Burnham's Verdienst beruht hauptsächlich in der Auffuchung sehr enger Sternpaare, da unter diesen die physischen Systeme weit überwiegen müssen und ein bloß zufälliges Nebeneinanderstehen zweier Sterne, die in Wahrheit weit hinter einander stehen, fast ganz ausgeschlossen ist. Er hat jetzt einen „General-Katalog“ der 1290 von 1871 bis 1899 von ihm entdeckten Doppelsterne herausgegeben <sup>1)</sup>, in welchem alle bisher bekannt gewordenen Messungen eines jeden einzelnen Sternpaares zusammengestellt sind. Die Entdeckungsreihe begann mit 451 Sternen an einem 6-Zöller, wurde am 18½ Zöller Refractor der Dearborn-Sternwarte, an dem jetzt Hough beobachtet, fortgesetzt, worauf noch gelegentliche Entdeckungen am 36-Zöller auf Mt. Hamilton und an anderen Instrumenten folgten. Gewöhnlich wird die Zahl der bekannten Doppelsterne, wie Burnham sagt, überschätzt und bisweilen auf höher als zehntausend angegeben. „Diese Zahl ergibt sich zwar, wenn man alle in älteren Verzeichnissen aufgeführten Doppelsterne abbirt. Unter diesen befinden sich aber viele schwache und weit getrennte Paare, die man nicht als eigentliche Doppelsterne, als physische Systeme betrachten kann. Letztere sind zum größten Theile enge Paare, bei denen die mittlere Distanz 2'' nicht übersteigt; noch viel geringer ist der Abstand der Componenten in Systemen von kurzer Umlaufszeit.“ Folgende Tabelle zeigt das Verhältniß der Doppelsterne der I. Classe (Distanz unter 1'') und der II. (D = 1'' bis 2'') zu der Gesamtzahl der in den betreffenden Verzeichnissen enthaltenen Sternpaare:

Katalog	Gesamtzahl	I	II	I + II	Proc.
Herschel I . . . . .	812	12	24	36	4.5
Herschel II. . . . .	3429	2	20	22	0.7
W. Struve . . . . .	2640	91	314	405	15
D. Struve . . . . .	557	154	63	217	40
Burnham . . . . .	1260	385	305	690	55

Bis 1870 kannte man unter 7400 Sternpaaren nur 700 mit Distanzen unter 2'', während jetzt etwa 4000 bis 5000 solche

1) Publications of the Yerkes-Observatory Bd. I.

Systeme zwischen dem Nordpol und  $300^\circ$  südlicher Declination aufgefunden sein mögen. Bei 185 der Burnham'schen Sternpaare ist eine Bahnbewegung, also ein physischer Zusammenhang schon jetzt nachweisbar; aber erst in 8 Fällen war eine Bahnrechnung möglich, nämlich bei  $\alpha$  Pegasi (Umlaufszeit = 11 Jahre),  $\beta$  883 (17 Jahre, nicht  $5.5$ , wie See vor zwei Jahren gefunden hatte),  $\gamma$  Argus (23 Jahre)  $\delta$  Pegasi (25.7 Jahre),  $\beta$  Delphini (27 Jahre),  $\beta$  612, 416 und 524 (30 Jahre). Unter den übrigen Sternpaaren finden sich noch manche interessante Beispiele. So glaubte Burnham, als er im Jahre 1871 den Begleiter des hellen Sterns Rigel ( $\beta$  Orionis) mit seinem 6-Zöller untersuchte, eine Verlängerung in südlicher Richtung zu sehen. Mehrere Beobachtungen am 18-Zöller in Cincinnati von 1878 bis 1880 blieben unentschieden, obwohl manchmal ein kleines Sternchen in  $0.3''$  Abstand vorhanden zu sein schien; von 1882 bis 1892 zeigte sich der Stern allen Beobachtern rund, selbst am 36-Zöller bei 2600 facher Vergrößerung. Nur Henry in Paris hat 1884 (und Brenner um 1894) eine Verlängerung gegen Süden bemerkt. Erst Ende 1898 stellten Aitken und Huxley zweifellos die Duplicität fest, wobei sie den Abstand des kleinen Sterns neben dem Rigelbegleiter gleich  $0.12''$  bis  $0.16''$  maßen. Vermuthlich besitzt dieser kleine Stern eine sehr kurze Umlaufszeit, „kürzer vielleicht als die irgend eines anderen Doppelsterns“. — Ein interessantes dreifaches System ist  $\beta$  581; der nahe Begleiter ( $0.4''$  Distanz) läuft sehr rasch, der entferntere ( $4.8''$ ) zeigt gleichfalls eine Bewegung. Der 1888 entdeckte Begleiter von  $\alpha$  Ursae majoris scheint seinen Lauf zu beschleunigen und sich dem Hauptsterne zu nähern, so daß seine Periode vielleicht nur wenige Decennien umfaßt. Da die Distanz nur noch eine halbe Secunde beträgt, wird das winzige Sternchen (11. Gr.) wohl bald in den Strahlen des glänzenden Centralsterns (1.8. Gr.) verschwinden.

Einen Katalog von 132 neuen Doppelsternen hat G. W. Pough herausgegeben<sup>1)</sup>, dessen Entdeckungen solcher Objecte sich damit auf 622 belaufen. R. G. Aitken<sup>2)</sup> hat am 36zöll. Refractor 47 und W. J. Huxley<sup>3)</sup> am gleichen Instrument

1) Astron. Nachrichten Bd. 149 S. 65.

2) Ebendas. Bd. 152 S. 161.

3) Astronom. Journal Bd. XX p. 193.

100 neue Sternpaare entdeckt. Hinsichtlich der Abstände der Begleiter zerfallen diese neuen Systeme in folgende Gruppen:

Distanz	Gough	Mitten	Guffey
0" bis 0.5"	13	3	13
0.5 " 1.0	9	13	26
1.0 " 2.0	15	17	28
über 2.0	103	18	33

Unter Mitten's Entdeckungen kommen vier dreifache und ein fünffacher Stern vor.

D. Gill hat die bisher bekannten Doppelsterne des südlichen Himmels, insgesamt 2140 in einem Nachschlagverzeichnis vereinigt <sup>1)</sup>. Kleiner als 1" ist die Distanz bei 21 Proc. und 1" bis 2" bei 24 Proc.; die Aufnahme der Sterne wurde nach der Größe des Hauptsterns und der Distanz beschränkt in folgender Weise:

Hauptstern = 1. Gr.	2. Gr.	3. Gr.	4. Gr.	5. Gr.
Distanz höchstens = 30"	25"	20"	15"	10"
Hauptstern = 6. Gr.	7. Gr.	8. Gr.	9. Gr.	
Distanz höchstens = 7"	5"	3"	1"	

Sirius- und Procyonbegleiter stehen auf mehreren Sternwarten unter fortdauernder Beobachtung; beide sind jetzt leichter zu sehen als vor einigen Jahren. So fand Burnham Ende 1899 den Abstand des Siriusbegleiters vom Hauptsterne gleich 4.8". Die Bahn des Siriusystems hat S. J. Zwiers mit Hilfe der letzten Beobachtungen neu berechnet <sup>2)</sup>. Das Resultat lautet:

Periastrum . . . . .	T = 1894.0900
Umlaufszeit . . . . .	U = 48.8421 Jahre
Excentricität . . . . .	e = 0.5875
Mittl. Distanz . . . . .	a = 7.594"

Von E. Doolittle wurde die Bahn von  $\rho$  Herculis neu bestimmt <sup>3)</sup>; es ergab sich  $U = 35.547$  Jahre,  $e = 0.4564$ ,  $a = 1.381''$ . Für  $\tau$  Cygni hat See gefunden <sup>4)</sup>:  $U = 57.25$  Jahre,  $e = 0.37$ ;  $a = 1.16''$ .

Längst bekannt ist die Thatfache, daß bei den Doppelsternen

1) Annals of the Obs. Cape of Good Hope Bd. II.

2) Astron. Nachrichten Bd. 150 S. 221.

3) Astronom. Journal Bd. XX p. 25.

4) Astron. Nachrichten Bd. 152 S. 75.

Färbungen vorkommen, die bei isolirt stehenden Sternen nicht beobachtet werden, z. B. tief blau, grün oder violett. Diese ungewöhnlichen Farben beschränken sich nicht allein auf physisch verbundene Sterne, sie treten auch bei bloß perspectivisch benachbarten Sternen auf. Das Doppelstern-Verzeichniß von Flammarion zeigt, daß sich unter 100 physischen Begleitern 23, unter 100 optischen 19 mit ungewöhnlicher Färbung finden. Sehr häufig handelt es sich um andere als Contrastfarben und wo solche bemerkt werden, wie röthlich und grün oder gelblich und blaugrün, entstehen sie nicht etwa erst im Auge des Beobachters sondern gehören den Sternen selbst an. Denn der Begleiter behält in der Regel seine Farbe, wenn auch das Bild des Hauptsterns im Fernrohr verdeckt wird. Außerdem konnte Huggins an Componenten verschiedener Färbung nachweisen, daß sie verschiedenen Spectralklassen angehören (Jahrb. XXXIV, 97). Eine gründliche Untersuchung dieser Doppelsternfarben hat kürzlich A. Brester<sup>1)</sup> ausgeführt. Flammarions Katalog entnimmt er folgende Angaben über die Farben des Hauptsterns A und des Begleiters B:

- 62 Paare: A weiß, B blau, grün oder violett  
 74 Paare: A gelb, B gelb  
 60 Paare: A gelb, B unbestimmt  
 102 Paare: A gelb, B blau, grün oder violett

Dunér's Beobachtungen liefern nachstehende Tabelle:

A	B						
	weiß	gelb	roth	purpur	blau	grün	?
1030 weiß . . . . .	744	18	1	11	159	7	90
1033 gelb . . . . .	48	414	52	111	308	61	39
37 röthlich . . . . .	1	6	11	2	13	2	2
146 grünlich . . . . .	0	4	17	6	31	86	2
79 unbestimmt . . .	0	0	0	0	0	0	79
2325 Hauptsterne . . .	793	442	81	130	511	156	212

Bei den helleren Hauptsternen überwiegt also das Gelb oder Weiß, bei den schwächeren Begleitern das Grün und Blau; sind die Größen nahe gleich, dann sind es auch meistens die Farben. Es ist nun nicht ohne weiteres zu verstehen, daß die

1) Bulletin Soc. Belge d'Astr. Bd. IV p. 373.

größeren Hauptsterne, die nach ihrer Farbe zum II. Spectraltypus zu rechnen wären, in ihrer Entwicklung weiter fortgeschritten sein sollten als die bläulichen und darum dem I. Typus angehörenden kleineren Begleiter. Je kleiner ein Stern ist, desto rascher sollte er sich doch abkühlen! Wenn man nun nicht die Annahme machen will, daß die schwächeren Sterne die helleren „Hauptsterne“ an Masse überträfen, was in einigen Fällen allerdings nicht unmöglich ist, dann muß man nach einer anderen Erklärung der abnormen Doppelsternfarben suchen, zumal sich diese nicht allein auf die physischen Sternpaare beschränken. Bresterz stellt eine sehr einfache und einleuchtende Theorie auf, die auch zur Erklärung mancher anderen Erscheinungen in der Fixsternwelt verwendbar ist. Man hat sich nur vorzustellen, daß manche Sterne von ausgedehnten Hüllen leicht absorbirender Stoffe umgeben sind, vergleichbar der Sonnencorona oder den Substanzen, von welchen das Thierkreislicht gebildet wird. Geht unsere Sehlinie zu einem Nachbarsterne durch eine solche Hülle, dann wird dessen Licht uns in der Farbe verändert und in der Helligkeit geschwächt erscheinen können, gleichgiltig ob dieser zweite Stern physisch zum ersten gehört oder ob er weit jenseits steht. Ändert sich die relative Stellung solcher Sterne, so müßte auch die Helligkeit und die Farbe eine Veränderung erfahren; derartige Veränderungen sind schon wiederholt behauptet worden und verdienen allgemeine Beachtung.

Daß der schwächere Stern eines physischen Systems die größere Masse besitzt, ist von Auwers für das Sternpaar  $\xi$  im großen Bären (4. und 5.5. Gr., 60 Jahre Umlaufszeit) wahrscheinlich gemacht worden<sup>1)</sup>. Derselbe leitet aus den Eigenbewegungen der beiden Componenten das Massenverhältniß 3 : 7 ab.

Die kürzeste Periode der direct sichtbaren Doppelsterne beträgt 11.4 Jahre ( $\alpha$  Pegasi und  $\delta$  Equulei). Sehr viel rascher erfolgen die Umläufe bei den spectroscopischen Doppelsternen, deren Anzahl in Folge der Entdeckungen an den neuen großen Refractoren in schneller Vermehrung begriffen ist. Hierher gehören, nachdem Vogel die Duplicität von Algol und Belopolsky die von  $\lambda$  Tauri nachgewiesen hat, erstens alle

1) Astron. Nachrichten Bd. 147 S. 63.

Veränderlichen vom Algoltypus (12 nördliche und 6 südliche), zweitens eine Gruppe von Sternen, deren Spectrallinien sich periodisch verdoppeln und drittens solche Sterne, bei denen die Spectrallinien zwar einfach bleiben, aber periodisch gegen Roth und Blau hin- und herschwanken. Bis jetzt kennt man in den letzten zwei Klassen folgende Sterne:

Stern	Periode		Stern	Periode
$\mu^1$ Scorpii . .	1.446 Tage		$\lambda$ Andromedae .	19.2 Tage
Castor . . . .	2.9340 "		Capella . . . .	104 "
Polarstern . .	3.96 "		$\zeta$ Ursae maj. . .	105(?) "
$\beta$ Aurigae . .	3.984 "		$\chi$ Draconis . .	281.8 "
Spica . . . .	4.0134 "		$\eta$ Pegasi . . . .	27 Monate
$\delta$ Cephei . . .	5.37 "		$\epsilon$ Ursae min. .	mehrere Wochen
$\theta$ Ursae maj. .	6 "		$\nu$ Sagittarii . .	" "
$\eta$ Aquilae . . .	7.17 "		$\epsilon$ Librae . . . .	" Monate
$\zeta$ Centauri . .	8 "		$\beta$ Capricorni .	lang
$\beta$ Draconis . .	9 "		$\beta$ Herculis . .	"
$\iota$ Pegasi . . . .	10 "		$h$ Draconis . .	unbekannt
$\zeta$ Geminor. . .	10.2 "		$\omega$ " . . . .	"
$\alpha$ Leonis . . .	14.5 "			

Die Sterne  $\delta$  Cephei,  $\eta$  Aquilae und  $\zeta$  Geminorum sind auch Veränderliche von kurzer Periode, verwandt mit  $\beta$  Pyrae, in dessen Spectrum die Linien gleichfalls sich verschieben und im Aussehen verändern. Man darf also auch in allen ähnlichen Fällen Duplicität der Sterne annehmen.

Ueber das Castorsystem hat Belopolsky seine früheren Untersuchungen (Jahrb. XXXIII, 88, XXXIV, 85) noch weiter fortgesetzt<sup>1)</sup>; er erhielt schließlich die oben angeführte Periode, ferner eine Bahnexcentricität  $e = 0.12$  und eine tägliche Verschiebung des Periastrums um  $+0.24^0$ , die von der störenden Wirkung der Abplattungen der zwei Componenten erzeugt sein könnte.

Die Veränderlichkeit der Bewegung des Polarsterns wurde von Campbell entdeckt<sup>2)</sup> und von Frost auf der Herkes-Sternwarte sowie von Newall in Cambridge (England) bestätigt; die Schwankung beträgt freilich nur wenige Kilometer. Schon lange als spectroscopische Doppelsterne bekannt sind  $\beta$  Aurigae und Spica,  $\delta$  Cephei und  $\eta$  Aquilae. Von letzterem Sterne

1) Mem. Spettr. Italiani Bd. XXVIII p. 103.

2) Astrophys. Journal Bd. X p. 180.

(vgl. Jahrb. XXXIV, 87, 89) haben Campbell und Wright im Sommer 1898 27 Spectralaufnahmen gemacht. Aus den dadurch ermittelten Linienverschiebungen ergaben sich Geschwindigkeiten längs der Sehrichtung, die zwischen  $+11.4$  km und  $-30.4$  km variiren. Wright berechnete daraus <sup>1)</sup> die Bewegung des ganzen Systems längs der Gesichtslinie  $= -14$  km und die Bahnelemente:  $e = 0.489$ ;  $T = 6.21$  Tage nach dem I. Maximum;  $\omega = 68.9^\circ$ ;  $a = 1545000$  km, vorausgesetzt daß die Bahn senkrecht zur Himmelsfläche steht,  $U = 7.176$  Tage, gleich der Lichtwechselperiode. Man findet bei  $\eta$  Aquilae wie bei  $\delta$  Cephei den wesentlichen Unterschied gegen die Algolsterne, daß die Minima nicht wie bei letzteren von gegenseitigen Verdeckungen der Componenten erzeugt werden. Dasselbe Resultat ergab sich auch für  $\zeta$  Geminorum, in dessen Spectrum wieder Campbell und Wright variable Linienverschiebungen entdeckt haben <sup>2)</sup>, die unabhängig davon auch von Belopolsky erkannt worden sind <sup>3)</sup>. Letzterer giebt folgende Geschwindigkeiten  $v$  für 15 Zeitpunkte, die jedesmal vom vorangehenden Lichtminimum des Sterns gezählt sind:

Zeit	$v$	Zeit	$v$	Zeit	$v$
0.1 Tage	$+35.3$ km	3.5 Tage	$+3.7$ km	8.0 Tage	$+22.3$ km
1.5 "	$+21.2$ "	4.0 "	$-3.0$ "	8.2 "	$+22.4$ "
1.5 "	$+5.2$ "	4.5 "	$+2.5$ "	9.2 "	$+37.5$ "
2.0 "	$+5.0$ "	5.0 "	$-20.1$ "	9.6 "	$+32.7$ "
2.0 "	$+0.3$ "	6.8 "	$+14.5$ "	10.1 "	$+30.5$ "

Sehr genau ist die Bahn von  $\chi$  Draconis durch Wright auf Grund von 28 Spectralaufnahmen seit Juli 1898 bestimmt worden <sup>4)</sup>. Hier ist die Geschwindigkeit des Systems  $+32.4 \pm 0.1$  km;  $a \cdot \sin i = 62020000 \pm 410000$  km;  $e = 0.423 \pm 0.006$ ;  $\omega = 119.0^\circ \pm 1.1^\circ$ ;  $U = 281.8 \pm 0.7$  Tage;  $T = 1899$  Juli 28.3  $\pm 0.5$  Tage. Die den Resultaten anhaftenden wahrscheinlichen Fehler sind wunderbar klein; die Abweichung der berechneten Bewegungen längs der Gesichtslinie und der beobachteten Werthe beträgt durchschnittlich nur  $0.4$  km; sie

1) Astrophys. Journal Bd. IX p. 59.

2) Ebendas. Bd. IX p. 86.

3) Astron. Nachrichten Bd. 149 S. 239.

4) Astrophys. Journal Bd. XI p. 131.

steigt nur dreimal unter den 28 Aufnahmen auf mehr als 1 km und ist im Maximum 1.5 km.

Ueberraschend kam die Entdeckung der Duplicität von Capella gleichzeitig durch Campbell und Newall, nachdem vor etwa zehn Jahren die Aufnahmen in Potsdam scheinbar völlige Uebereinstimmung mit dem Sonnenspectrum ergeben hatten. Campbell <sup>1)</sup> bemerkte schon an sechs Aufnahmen von 1896 und 1897, daß das Spectrum von  $\alpha$  Aurigae zusammengesetzt ist aus einem zum Sonnentypus gehörenden (Pl. II) und einem Spectrum vom I.—II. Typus, das hauptsächlich chromosphärische Linien enthält. Zur Untersuchung der relativen Lagen dieser zwei Spectra wurden noch zahlreiche Aufnahmen gemacht, aus denen hervorgeht <sup>2)</sup>, daß die Bahnen der zwei Componenten von Capella fast kreisförmig und auch nahezu von gleicher Größe sind, so daß also auch die Massen dieser zwei Körper nur wenig verschieden sein können. Das ganze System entfernt sich von der Sonne um 31 km in der Secunde, die Geschwindigkeiten der sonnenähnlichen Componente schwanken zwischen + 4 und + 57 km, die des andern Sterns zwischen 0 und + 61 km. Die Periode ergiebt sich zu  $104.1 \pm 0.2$  Tagen. Newall findet aus eigenen Aufnahmen fast identische Zahlen, so eine Periode von  $104 \pm 0.5$  Tagen, eine Geschwindigkeit der Componente vom II. Typus von 0 bis + 54 km und die Schwerpunktsbewegung + 27 km. Die Parallaxe von Capella ist durch Elkin's Heliometerbeobachtungen ziemlich gut bestimmt worden und beträgt 0.081". G. Müller in Potsdam hat die photometrische Helligkeit gleich 0.27. Gr. bestimmt. In gleicher Entfernung wäre unsere Sonne ein Stern 5.7. Gr., also über hundertmal lichtschwächer. Da bei gleichem Spectraltypus des einen Sterns auch eine gleiche Leuchtkraft wie die der Sonnenoberfläche anzunehmen wäre, und da auch der zweite Stern physisch nicht gar zu sehr verschieden sein dürfte, so müssen ihre Volumina weit größer sein als der Rauminhalt der Sonne. Aus der Bahnberechnung, die auf einen mittleren Abstand von 83 Mill. km führt, würde für Capella nur eine  $2\frac{1}{7}$  mal größere Masse als die der Sonne folgen. Jener Abstand gilt nur, wenn die Bahn senkrecht zur Himmelsfläche

1) Astrophys. Journal Bd. X p. 177.

2) Observatory Bd. XXIII p. 92.



stünde oder wenn  $i = 90^\circ$  wäre. Dies kann schon aus dem Grunde nicht der Fall sein, weil sonst Capella ein Veränderlicher vom Algoltypus sein müßte mit einer 52-tägigen Periode. Für verschiedene Werthe von  $i$  würden sich folgende Werthe der Bahnaxe  $a$  und der Gesamtmasse der Capella  $m$  ergeben:

$i = 90^\circ$	$a = 83$ Mill. km	$m = 2.14$ Sonnenmassen
60	= 96 " "	= 3.29 " "
40	= 129 " "	= 8.05 " "
20	= 243 " "	= 53.4 " "
10	= 479 " "	= 408 " "
5	= 924 " "	= 3230 " "

Einer fünfzigfachen Helligkeit und Oberfläche jeder Componente im Vergleich zur Sonne würde ein 350-facher Rauminhalt und eine ähnliche Masse, zusammen also eine 700-fache Sonnenmasse entsprechen. Die Neigung dürfte somit mäßig sein, kleiner als  $30^\circ$ , daher auch der Abstand der zwei Sterne größer als ein Erdbahnradius (150 Mill. km), die scheinbare Distanz größer als die Parallaxe. Newall hält es daher für möglich, daß unsere größten Fernrohre unter günstigsten Umständen bald den Triumph feiern könnten, diesen spectroscopischen Doppelstern auch direct getrennt zu zeigen.

Für  $\alpha$  Leonis, dessen Componenten gleichfalls verschiedenen Spectralklassen angehören, berechnet Campbell die Bahngeschwindigkeit gleich 118 km und den Bahnradius gleich 23.2 Mill. km (für  $i = 90^\circ$ ); die Gesamtmasse ist gleich 2.5 Sonnenmassen und vertheilt sich auf die Componenten im Verhältniß von 10 zu 9. In dem System  $\beta$  Capricorni gleicht der eine Stern spectroscopisch dem Sirius, der andere der Sonne.

Seit October 1899 wird auch der große Doppelrefractor in Meudon zu Untersuchungen der Linienverschiebungen in Sternspectren verwendet. Deslandres führt merkwürdige Ungleichheiten in der Bewegung des Sternes  $\delta$  Orionis an<sup>1)</sup>, die eine Periode von 1.92 Tagen zu befolgen scheinen. Die Wasserstofflinien sind wegen der Verwaschenheit ihrer Ränder schwer zu messen, indessen sind die Verschiebungen sehr groß und liefern Geschwindigkeiten, die zwischen + 95 und - 50 km liegen.

Einen Grenzwert für die Dichte der Algolveränderlichen

1) Comptes Rendus Bd. CXXX p. 381.

kann man ableiten aus der Dauer der Lichtverminderung oder Verfinsterung im Vergleich zur Periode des Lichtwechsels. Jene relative Dauer des Minimums bestimmt die Durchmesser und Abstände der Componenten und die Periode mit den Abständen die Masse des Systems. A. Roberts findet die Maximaldichte der Componenten von vier südlichen Algolsternen, bezogen auf die Dichte der Sonne, wie folgt <sup>1)</sup>:

X Carinae: . . . . .	0.25 und 0.25
S Velorum: . . . . .	0.61 „ 0.03
— Centauri: . . . . .	0.28 „ 0.27
RS Sagittarii: . . . . .	0.21 „ 0.16

Zu ähnlichen Resultaten ist H. N. Russell gelangt <sup>2)</sup>, nämlich:

U Cephei . . . . .	d = 0.10	R Arae . . . . .	d = 0.14
Algol . . . . .	= 0.14	U Ophiuchi . . . . .	= 0.30
$\lambda$ Tauri . . . . .	= 0.14	Z Herculis . . . . .	= 0.73
R Canis maj. . . . .	= 0.37	RS Sagittarii . . . . .	= 0.09
X Carinae . . . . .	= 0.26	W Delphini . . . . .	= 0.17
S Cancri . . . . .	= 0.04	Y Cygni . . . . .	= 0.21
S Velorum . . . . .	= 0.06	BD. + 12°3557 . . . . .	= 0.32
$\delta$ Librae . . . . .	= 0.06	BD. + 45° 3062 . . . . .	= 0.08
U Coronae . . . . .	= 0.14		

Die Dichte dieser Sterne ist also sehr gering, verglichen mit der Sonnendichte. Dies entspricht dem Charakter ihrer Spectra, die dem I. Typus angehören und einen noch wenig fortgeschrittenen Entwicklungszustand der Algolsterne andeuten. Auch ihre Massen können nur klein sein, zumal gegenüber den großen Massen so mancher anderer Sterne mit sichtbaren Begleitern von bekannter Umlaufszeit. Es ist gar nicht zu verstehen, warum es keine Algolsterne mit großen Massen giebt, wenn diese Weltkörper in einer künftigen Zeit den anderen Sternen ebenbürtig werden sollen. Vermuthlich bilden die zwei nahen Componenten eines solchen Algolvariablen nur einen Theil des ganzen Systems, dem noch mehr kleine Glieder angehören, die alle in einer weit ausgedehnten, gemeinsamen Gaschülle stehen und sich bewegen. Gewisse Eigenthümlichkeiten der Spectra deuten auf einen derartigen compli-

1) Astrophysical Journal Bd. X p. 308.

2) Ebendas. p. 315.

cirten Bau hin. Der Widerstand, den die einzelnen Körper in der allgemeinen Atmosphäre erleiden, bringt sie einander immer näher und bewirkt ihre schließliche Vereinigung zu einem einzigen Sterne oder aber zu mehreren, wenn nämlich die Gashülle durch Absorption seitens der Componenten verschwindet und der Bewegungswiderstand aufhört. Die Componenten oder Theilkörper selbst müßten sich herausgebildet haben aus localen Verdichtungen des ursprünglichen Gasnebels. Je nach ihrer Lage und ihren Bewegungen werden sie beständig sein oder nicht, sich durch Aufnahme von Stoffen aus ihrer Umgebung vergrößern und weiter entwickeln oder aber sich bald wieder auflösen. Die engen spectroscopischen Sternsysteme, unter ihnen die Veränderlichen vom Typus des Algol und  $\beta$  Pyrae würden also den Uebergang der Gasnebel zu den eigentlichen Sternen darstellen.

Zwei neue Veränderliche vom Algoltypus sind durch Frau V. Ceraschi in Moskau auf photographischen Aufnahmen entdeckt worden, beide im Sternbilde des Schwans. Der erste ( $AR = 20^h 3^m$ , Decl.  $= +46^\circ 1'$ , 1900) besitzt eine Periode von 4.57294 Tagen; er ist gewöhnlich 8.6. Gr. und wird im Minimum um 2.5 bis 3 Größenklassen schwächer. Die Lichtcurve ist unsymmetrisch; die Abnahme erfordert um die Hälfte mehr Zeit als die Zunahme<sup>1)</sup>. Der zweite Algolstern ( $AR = 19^h 42^m 7^s$ , Decl.  $= +32^\circ 28'$ , 1900) hat nach Pidering eine Periode von 6 Tagen  $0^h 8^m 8^s$  (6.0065<sup>d</sup>). Er ist gewöhnlich nur 10. Gr. (nach Pidering photographisch 10.8.), das Minimum scheint unter der 13. Gr. zu liegen. Solche starke Lichtvermindierungen sind bei den Algolsternen sehr selten<sup>2)</sup>.

Von dem Algolvariablen Y Cygni haben Dunér und Bergstrand 1898 zahlreiche Minima beobachtet und unter Hinzuziehung aller übrigen veröffentlichten Beobachtungen die Bahnen der Componenten dieses Systems berechnet. Die Umlaufszeit beträgt von einem Periastrum zum nächsten 2 Tage  $23^h 55^m 35^s \cdot 04^s$ , während welcher Zeit das Periastrum selbst sich um  $0.0359^\circ$  verschiebt. Die Excentricität beträgt 0.14535, die mittlere Distanz der Mittelpunkte der beiden gleichgroßen und gleich hellen Theilkörper ist gleich  $8.0$  Halbmesser derselben<sup>3)</sup>.

1) Astron. Nachrichten Bb. 150 S. 75, Bb. 151 S. 111.

2) Ebendas. Bb. 152 S. 89.

3) Astrophys. Journ. Bd. XI p. 175.

Den Lichtwechsel von  $\zeta$  Herculis hat E. Hartwig eingehend untersucht <sup>1)</sup>. Die schon im Entdeckungsjahre ermittelte Periode 3 Tage  $23^h 48^m 32.7^s$  stimmte noch Ende 1897 mit den Beobachtungen. Der Stern ist im Volllichte 7.1. Gr., im Hauptminimum 8.33., im Nebenminimum 7.55. Gr. Dort dauert die Abnahme 4.5 bis 5 Stunden, die Zunahme  $4^h$ , während im Nebenminimum die Helligkeit 6 bis 7 Stunden lang vermindert bleibt. Der Verlauf des Hauptminimums deutet auf relativ sehr geringe Helligkeit des einen Sterns; dann könnte aber kein secundäres Minimum eintreten, wenn dieser fast ganz dunkle Stern hinter dem hellen steht. Vielleicht wirken hier noch andere Umstände bei der Lichtverminderung mit, Gezeiten in den Atmosphären dieser Sterne, die bei den Veränderlichen vom Typus  $\beta$  Pyrae und ganz besonders beim Miratypus eine Hauptrolle spielen.

Einen kurzperiodischen Veränderlichen, dessen Licht zwischen 7.0. und 10. Gr. innerhalb von nur 15 Tagen auf- und abschwankt, hat S. Williams entdeckt <sup>2)</sup>. Er gehört nicht zum Algoltypus. Auch andere Veränderliche wurden wieder mehrere entdeckt, namentlich von Anderson im Hercules, Schwan, Drache, Andromeda und Cassiopeia, von Innes einige südliche, darunter einer mit der Periode von 12.68 Tagen. Letzterer Astronom hat überhaupt seit 1896 zahlreiche Beobachtungen von Veränderlichen angestellt, namentlich von solchen, die gelegentlich der „photographischen Durchmusterung“ der Capsternwarte gefunden worden sind <sup>3)</sup>. Darunter befinden sich manche interessante Objecte: R Phoenicis, roth, 7. bis 12. Gr., mit der sehr langen Periode von 631 Tagen; Lacaille 6417, tiefroth, 7. bis 11. Gr. 510 Tage; ein Stern 8. Gr. (Gillies P.Z 4619), der wegen seiner ganz abnormen Rothfärbung „vermuthlich nie zu photographiren“ sei; ferner ein zum Algoltypus gerechneter Veränderlicher 9.5. bis 10.7. Gr. mit der Periode 12.906 Tage.

Ganz sonderbar hat sich in neuester Zeit der Veränderliche B.D. + 30<sup>0</sup> 591 verhalten (Jahrb. XXXV, 85), von dem Müller und Kempf angenommen hatten, daß er eine sehr

1) 17. Ver. naturf. Ges. Bamberg.

2) Astron. Nachrichten Bd. 152 S. 77.

3) Astronom. Journal Bd. XX p. 91.

lange Periode besitze<sup>1)</sup>. Nachdem die Abnahme noch bis Aug. 1898 angebauert hatte, stieg die Helligkeit von 6·93. Gr. rasch und ziemlich gleichmäßig an und betrug bis 24. Febr. 1899, also in 169 Tagen 0·42 Größenklassen, während die Abnahme um denselben Betrag mindestens 1200 Tage gedauert hat.

Zahlreiche Aufnahmen des Sternhaufens Messier 5 im Sternbilde Schlange, der unter 900 Sternen mindestens 85 Veränderliche enthält, dienten S. J. Bailey und Miss Peland zu Untersuchungen über den Lichtwechsel von 63 dieser Variabeln<sup>2)</sup>. Die Perioden ließen sich für 42 Sterne ermitteln. Die des hellsten Sterns dauert 25·75 Tage; ähnlich ist die eines zweiten Sterns, wogegen alle übrigen sehr kurze und wenig verschiedene Perioden besitzen, nämlich:

0·450 bis 0·468 Tage	6 Sterne	0·540 bis 0·549 Tage	6 Sterne
0·470 „ 0·478 „	4 „	0·565 „ 0·569 „	3 „
0·487 „ 0·502 „	9 „	0·589 „ 0·624 „	7 „
0·513 „ 0·531 „	4 „	0·699 „ „	1 Stern

Mit Ausschluß des letzten Sterns liefern die übrigen 39 eine durchschnittliche Periode von 0·526 Tagen. Auch die Lichtcurven erweisen sich bei allen diesen Veränderlichen sehr ähnlich. Beinahe die halbe Periode hindurch verharren die Sterne in ihrem kleinsten Licht, steigen dann sehr schnell zu ihrem größten Glanze an, worauf sofort die Abnahme folgt. Im Maximum sind die Sterne 13·4. bis 13·9. Gr., im Minimum 14·5 bis 14·9. Gr., die Schwankungen betragen 0·7 bis 1·4 Größenklassen. Merkwürdig ist vor allem die Plötzlichkeit des Aufleuchtens. So erscheint ein solcher Stern noch gänzlich im Minimum auf einer Aufnahme, welche 11 Min. vor dem berechneten Moment des Maximums beendet war. Auf einer anderen Aufnahme von 58 Min. Dauer, in deren Mitte die Maximumzeit fiel, zeigt er schon seine volle Helligkeit. Hätte die Zunahme allmählich stattgefunden, so müßte der Stern noch schwach erscheinen; das Maximum trat jedenfalls auch etwas früher ein als berechnet war. Da wegen der geringen Helligkeit der Sterne die Aufnahmen nicht viel unter einer Stunde dauern dürfen, so kann der Vorgang des Aufleuchtens photographisch nicht richtig ermittelt

1) Astron. Nachrichten Bd. 150 S. 7.

2) Astrophys. Journ. Bd. X p. 255.

werden; hier müssen directe Beobachtungen zu Hilfe genommen werden. Bailey bezeichnet diese Veränderlichen wegen des abnormen Charakters ihrer Lichtcurven als einen besonderen Typus, den der „Gruppenveränderlichen“.

Als Seitenstücke zu den Sternen dieser Art könnten unter den einzeln stehenden Veränderlichen nur U Geminorum und der vor drei Jahren entdeckte SS Cygni gelten. Auch diese Sterne bleiben den größeren Theil ihrer Lichtwechselperiode hindurch im Minimum, leuchten verhältnißmäßig sehr schnell auf und nehmen rasch wieder ab. In der Regel werden die Beobachter durch die Maxima überrascht. Zur Erläuterung seien hier einige Beobachtungen an U Gemin. von G. B. Knott aus dessen „Observations of 2<sup>d</sup> Variable Stars“<sup>1)</sup> angeführt (< bedeutet: schwächer als . .):

1866	U	1867	U
13. April	< 14.3. Gr.	3. Dec.	< 13. Gr.
17. "	9.7. "	7. "	9.5. "
18. "	10.1. "	12. "	9.5. "
20. "	10.7. "	18. "	11. "
22. "	12.7. "	22. "	13.7. "
24. "	< 13.3. "	31. "	< 14. "
1884	U	1885	U
24. Jan.	13.3. Gr.	1. April	14.5. Gr.
26. "	9.6. "	3. " 8 <sup>h</sup>	13.7. "
27. "	9.7. "	10	13.3. "
28. "	10.0. "	4. " 9	10.0. "
30. "	11.4. "	11	9.9. "
2. Febr.	13.8. "	5.—6. "	9.4. "
18. Oct.	< 13.3. "	9. "	9.3. "
22. "	9.4. "	11. "	9.4. "
23.—26. "	9.5. "	12. "	9.7. "
28. "	10.2. "	13. "	10.4. "
31. "	12.2. "	16. "	12.8. "
		19. "	14. "
1889	U	1889	U
20. Jan.	13.7. Gr.	2. Febr.	11.1. Gr.
21. "	10.6. "	4. "	13.3. "
22. "	9.5. "	7. "	13.6. "
23. "	9.4. "	21. "	14.2. "
26. "	9.5. "	1. März	14.5. "
27.—30. "	9.7. "		

1) Memoirs of the R. Astr. Soc. London Bd. LII p. 318 ff.

Manche Maxima dauern nur sehr kurze Zeit, andere etwas länger. Bei jenen erfolgen gewöhnlich auch Aufleuchten und Wiederver Verschwinden viel rapider als bei den letzteren. Man vergleiche die Maxima vom April 1866, Jan. und Oct. 1884 mit den vom Dec. 1867 und Jan. 1889. Im Verhältniß zur ganzen Periode (fast drei Monate, aber stark variirend) ist die Aufhellung dieses Sterns zum 50- bis 100 fachen seines Minimallichtes immer nur von kurzer Dauer.

Die eigenthümlichen Verschiebungen und Verbreiterungen der Linien in den Spectren neuer Sterne haben J. Wilfing in Potsdam zu Versuchen an Metallspectren veranlaßt<sup>1)</sup>, die mittels des elektrischen Funkens in Wasser und in Alkohol erzeugt wurden. Unter diesen Verhältnissen befanden sich die leuchtenden Metalldämpfe unter einem Drucke von mehreren hundert Atmosphären. Schon vor einigen Jahren hatten Gumprecht und Mohler (Jahrb. XXXII, 10) Linienverschiebungen in Folge von gesteigertem Dampfdrucke beobachtet. Wilfing konnte nun diese Erscheinung in viel höherem Grade hervorrufen. Beim Eisen traten zahlreiche Linienpaare, aus einer hellen und einer dunklen Componente bestehend, auf, von denen die erstere bedeutend nach Roth verschoben war. In einigen der hellen Linien konnten mehrere Intensitätsmaxima unterschieden werden. Auch vereinzelt helle Linien kamen vor, die merklich gegen Roth verschoben waren. Ähnliche Beobachtungen wurden am Spectrum von Nickel, Kupfer, Zinn, Zink und Cadmium gemacht. Beim Magnesium war die dreifache Linie im Violett matt, aber in normaler Lage; bei  $448.14 \mu\mu$  stand ein schwaches, breites Emissionsband. Die b-Linien (bei  $516 \mu\mu$ ) erschienen bald dunkel, bald als sehr breites helles Band, das nach Lage und Aussehen mit einer der hellsten Linien im Spectrum der Nova Aurigae übereinstimmte. Auch bei den Wasserstofflinien konnten, wenn die Elektroden mit Wasser befeuchtet wurden, sowohl Verbreiterungen wie Verschiebungen gegen Roth nachgewiesen werden (vgl. Jahrb. XXXV, 88).

Die von Wilfing experimentell festgestellten Aenderungen des Aussehens und der Lage von Spectrallinien sind den im Spectrum der neuen Sterne in Auriga und Norma sowie bei

1) Sitzungsberichte Akad. Berlin 1899 S. 46.

P Cygni beobachteten Erscheinungen ähnlich. Daraus folgert Wilsing, daß bei solchen Sternen die leuchtenden Moleküle sich unter stark erhöhtem Drucke befinden, der sich leicht erklären läßt, wenn man die analogen Vorgänge der Protuberanzen in der Sonnenatmosphäre zum Vergleich heranzieht. So gewinnt die schon früher in diesem Jahrbuch (XXVIII, 105, XXIX, 63) geäußerte Ansicht bedeutend an Wahrscheinlichkeit, daß das Phaenomen eines neuen Sterns wenigstens in einem Theile der Fälle in dem Hervorbrechen gewaltiger Massen hochglühender, stark zusammengepreßter Gase aus dem Innern eines Sterns besteht, dessen Oberfläche in Folge der Abkühlung bereits zu einer niedrigen Temperatur und geringen Lichtstrahlung gelangt war. In zweiter Linie käme noch die Seeliger'sche Hypothese in Betracht, daß rasch laufende Sterne beim Durchgange durch ausgedehnte kosmische Nebelmassen in Folge der Reibung sich oberflächlich stark erhitzen und aufleuchten. Da nun aber die starken Linienverschiebungen in den Spectren der neuen Sterne nicht mehr als Beweis für große Sterngeschwindigkeiten gelten können, kann diese Hypothese auch nur als eine der verschiedenen denkbaren Möglichkeiten für die vermehrte Lichtausstrahlung eines Sterns angesehen werden.

Den vorhin genannten Stern P Cygni (Nova vom Jahre 1600) hat neuerdings auch Belopolsky am 30. Jänner zu Pulkowa mehrmals photographisch aufgenommen<sup>1)</sup>. Als Vergleichspectra wurden Wasserstoff-, Eisen-, Zinn- sowie einige Luftspectrallinien benutzt. Die Wasserstoff- und Heliumlinien sind doppelt und je aus einer dunkeln und hellen Linie zusammengesetzt. Die hellen Linien haben nahezu normale Lage, während die dunkeln stark gegen Violett verschoben sind. Merkwürdig ist der Umstand, daß fast jeder Luft- oder Stickstofflinie eine Sternlinie entspricht; die Wellenlängen der dunklen Sternlinien und der Luftlinien des Vergleichspectrums unterscheiden sich um  $0.15 \mu$ .

Uebrigens ist von Huggins das Vorkommen von Stickstoff auf Sternen, in deren Spectren die Heliumlinien kräftig erscheinen, wie bei  $\gamma$  Orionis, sehr wahrscheinlich gemacht worden<sup>2)</sup>, nachdem schon zuvor die Uebereinstimmung einer Reihe von Linien dieser

1) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 37.

2) Ebendas. Bd. 150, S. 109.



Sterne mit Sauerstofflinien durch Huggins und Mc Clean erkannt worden war <sup>1)</sup>. Gill hat am neuen photographischen Refractor der Capsternwarte, der 24 Zoll Oeffnung besitzt, eine Anzahl der Sterne neu untersucht <sup>2)</sup>, bei denen Mc Clean Sauerstofflinien vermuthet hatte, z. B.  $\beta$  Crucis,  $\beta$  Centauri,  $\beta$  und  $\epsilon$  Canis majoris, wobei er zu demselben Ergebnisse gelangt. Zugleich bestimmte er die Bewegung von  $\beta$  Crucis längs der Gesichtslinie, bezogen auf die Sonne, zu  $+18$  km. Von Stickstofflinien konnte er in den untersuchten Spectren keine Spur erkennen. Dagegen fand er noch verschiedene auffällige Linien unbekannten Ursprungs (bei  $455\cdot279$ ,  $456\cdot709$  und  $457\cdot468 \mu\mu$ ).

Mit einem Concavgitter hat S. A. Mitchell am 12-Zöller der Yerkes-Sternwarte sehr lichtstarke Spectren von Sternen erzeugt. Im Spectrum der Capella konnten zwischen den Linien F und H 125 Linien gezählt werden, im Siriuspectrum 75 Linien in derselben Region; beim Spectrum des Rigel wurden 21, in dem von  $\alpha$  Cygni 18 Wasserstofflinien erkannt, deren Wellenlängen sich sehr genau messen ließen. Besonders interessant sind die Aufnahmen des Orionnebels, von dem der spaltlose Apparat ein vollständiges Bild in jeder der 16 Wasserstofflinien geliefert hat. Von großer Bedeutung ist die Vergleichung der Bilder im Lichte von H $\beta$  und der benachbarten Hauptnebellinie  $500\cdot7 \mu\mu$ . Die letztere Strahlung übertrifft die des Wasserstoffs in der mittleren, Huggins'schen Region, während in den äußeren Nebelgebenden die Wasserstoffstrahlung überwiegt. Damit sind die Beobachtungen von Keeler und Campbell (Jahrb. XXXV, 89) aufs neue bestätigt.

Im Jahre 1890 berichtete Prof. C. B. Boys über vergebliche Versuche, die Wärmestrahlung von Sternen mit einem Apparate zu bestimmen, der empfindlich genug war um die Strahlung einer Kerze in einer Entfernung von 2·7 km erkennen zu lassen. Auf der Yerkes-Sternwarte wurde nun 1898 ein neuer Versuch gemacht und zwar von Prof. C. F. Nichols, der ein wesentlich verfeinertes Radiometer zu diesem Zwecke construirt hat <sup>3)</sup>. Dasselbe besteht aus zwei Glimmerplättchen von je 2 mm Durchmesser, die auf einer Seite geschwärzt sind. Sie sind an

1) Astron. Nachrichten Bd. 149 S. 231.

2) Astrophys. Journal Bd. X p. 272.

3) Ebendaf. Bd. XI p. 360.

einem leichten Kreuzarm befestigt, über einem dünnen Glasstäbchen, das an einem äußerst feinem Quarzfaßen in luftverdünnem Raume aufgehängt ist. Durch einen Siderostaten wird das Bild eines Sterns auf einen im Laboratorium der Sternwarte festaufgestellten Hohlspiegel von 24 cm Oeffnung reflectirt, in dessen Brennpunkt das Radiometer sich befindet. Die Ablenkung des Radiometers wird an einer Skala abgelesen; bei der soliden Aufstellung des Apparats und der Ruhe der Bilder sind Ablenkungen um 0.1 mm bemerkbar, wie sie von einer Kerze in 24 km Abstand bewirkt werden, der neunmal so groß ist als in Boys' Versuchen. Sieben Bestimmungen der Wärmestrahlung des Arctur am 4., 5., 7., 8., 9., 11. und 13. August lieferten eine mittlere Ablenkung um 0.6 mm, Wega verursachte im Durchschnitt von sieben Nächten 0.27 mm Ablenkung. Fünfmal waren beide Sterne am gleichen Abend beobachtet worden; es ergab sich das Verhältniß der Wärmestrahlung des Arctur und der Wega der Reihe nach gleich 2.1, 2.0, 3.0, 2.3, 1.0, im Mittel gleich 2.1. Obwohl jener Stern wahrscheinlich mehr als doppelt so weit von uns absteht als dieser (Jahrb. XXXIV, 73), sendet er uns also die doppelte Wärmemenge zu, während er an Helligkeit die Wega nur wenig übertrifft. Unter Verwendung noch größerer Sammelspiegel dürfte sich mit dem Nichols'schen Radiometer die Wärmestrahlung einer größeren Anzahl der helleren Sterne bestimmen lassen; dies wäre von hoher Bedeutung für die weitere Erforschung der verschiedenen Spectraltypen.

### Sternhaufen und Nebelflecken.

Der Ringnebel in der Leier wurde in letzter Zeit von verschiedenen Seiten photographisch studirt. Besonders interessant sind die Aufnahmen, welche Keeler mit dem dreifüßigen Großley'schen Reflector auf der Licksternwarte erhalten hat<sup>1)</sup>. Während mit Refractoren, deren Objective sehr viel blaue Strahlen absorbiren, Aufnahmen von vielen Stunden Dauer nöthig sind, gaben an dem Reflector zwei- und selbst einstündige Belichtungen überexponirte Bilder. Eine halbstündige Aufnahme gab ein gutes Bild, bei 10 Min. Belichtung wurde die beste Dar-

1) Astrophys. Journal Bd. X p. 193.

stellung des Ringnebels gewonnen. Man sieht darauf theils schon bekannte, theils neue Einzelheiten. Die Umrisse des auf den Platten 2 mm großen Leirnebels sind mehr eiförmig als elliptisch. Nebelfransen überragen diese Grenzen an verschiedenen Stellen bis zu 10'' Länge. Der eigentliche Ring erweist sich zusammengesetzt aus mehreren schmalen Einzelringen, die unregelmäßig einander durchschlingen. Man kann sie zum Theile in ihrem Verlaufe verfolgen und sieht bald den einen, bald den anderen ein Stück des äußeren oder des inneren Ringrandes bilden oder auch überschreiten und so die schon erwähnten Hervorragungen darstellen. Wir haben also eine Anzahl Nebellipsen vor uns, deren Hauptaxen in verschiedenen Richtungen liegen, wie sie auch wahrscheinlich nicht in derselben Ebene sich befinden. Durch den Raum im Inneren des Nebelrings ziehen, was schon Lord Rosse bemerkt hat, lichte und dunkle Bänder. Eines der letzteren geht durch die Ringmitte; auf ihm, jedoch näher an seiner Kante als an der Mittellinie steht der Centralstern, dessen Licht auf die Platte viel stärker einwirkt als auf das Auge. Es ist auf einer Aufnahme von 1 Min. deutlich, ja sogar schon bei 30 Sec. Belichtung wenn auch schwach sichtbar. So lassen uns diese Aufnahmen des größten bekannten Ringnebels einen sehr verwickelten Bau dieses Himmelskörpers ahnen, ohne aber diese Structur genau erkennen zu lassen. Keeler meint, daß das beste Bild mit einem Reflector von viermal größerer Brennweite als die des Großley-Teleskopes, also 21 m bei gleicher Oeffnung zu erlangen sein würde. Die erforderliche Belichtungsdauer wäre drei Stunden, also nicht übermäßig groß.

Ähnliche photographische Bilder vom Leirnebel hat Vail-  
laud am Teleskop zu Toulouse (83 cm Oeffnung) erhalten <sup>1)</sup>. Er hat den Nebel an diesem Instrumente seit zwanzig Jahren immer wieder beobachtet und war daher am 8. Juli 1899 sehr überrascht durch die deutliche Sichtbarkeit des Centralsterns, den er früher höchstens ganz verschwommen wahrgenommen hat. Eine wirkliche Lichtänderung des Centralsterns wird schwer zu beweisen sein; auch photographisch ist die Entscheidung nicht leicht. Stratonoff in Taschkent hat seit Herbst 1895 bis Herbst 1899 siebenzig Aufnahmen mit Belichtungen von 22 bis 82 Min. Dauer

1) Comptes Rendus Bd. CXXIX p. 265.

erlangt<sup>1)</sup>. Er hat auf den Platten die Helligkeit des Centralsterns mit der von 30 Nachbarsternen verglichen, findet aber keine Veränderung, die ein Zehntel einer Größtenklasse übersteigt. Selbst die zufälligen Fehler der Helligkeitsbestimmungen sind gering; die größte Differenz beträgt nur 0.3 Größen. Dagegen macht sich ein Einfluß der Belichtungsdauer bemerkbar, indem auf drei Aufnahmen von je zehnstündiger Belichtung der Stern constant schwächer ist (allerdings auch nur um 0.1 bis 0.2 Gr.) als auf den kurz exponirten Platten, und auf einer 20 stündigen Aufnahme die Lichtverminderung 0.6 Gr. erreicht. Diese Lichtschwäche, sagt Stratonoff, erkläre sich dadurch, daß der Stern eigentlich eine Nebelverdichtung sei; diese nehmen an Intensität auf der Platte bei verlängerter Belichtung langsamer zu als wirkliche Sterne. Keeler fand nun freilich den Stern sowohl auf seinen Aufnahmen wie auch bei den Beobachtungen am 36 zöll. Refractor der Licksternwarte völlig scharf und durchaus nicht neblig. Er konnte selbst nachweisen, daß er sich spectroscopisch vom Ringnebel unterscheidet, indem bei ihm das Maximum der Intensität wie bei anderen Sternen im Gelb liegt, während es im Nebelspectrum im Blau sich befindet.

Ein zweiter von Herschel entdeckter Ringnebel der nördlichen Hemisphäre im Sternbild Schwan wurde gleichfalls von Keeler photographirt<sup>2)</sup>. Lord Rosse sah vor 40 Jahren am inneren Rand einen deutlichen Stern 14.5. Gr. und einen viel schwächeren am äußeren Rande. Ersteren fand Keeler auf der Platte, den letzteren aber nicht. Außerdem zeigt sich genau in der Mitte des Ringes ein photographisch sehr deutlicher Stern, der aber im 36-Zöller an der Grenze der Sichtbarkeit steht und daher kaum heller als 16. Gr. sein kann. Von dem fast kreisförmigen Ringe sieht man einige Nebelstreifen gegen die Mitte hin sich erstrecken, ähnlich den Speichen eines Rades.

Keeler hat den Crofley-Reflector auch zur photographischen Untersuchung von Nebelflecken benutzt, bei denen Lord Rosse eine spirallige Structur entdeckt oder vermuthet hat<sup>3)</sup>. Diese Wahrnehmungen sind seinerzeit vielem Mißtrauen bei den Astronomen begegnet. Neuerdings hatten aber Aufnahmen von

1) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 101.

2) Astrophys. Journal Bd. X p. 266.

3) Astron. Nachrichten Bd. 151 S. 1.

E. v. Gothard und namentlich von J. Roberts so viele Spiralförmigkeiten unter den Nebeln geliefert, daß man dieselben nicht mehr als abnorm betrachten konnte. Keeler findet nun alle Rosse'schen Spiralförmigkeiten, so weit er diese bisher aufgenommen hat, bestätigt. Er entdeckte auf den Platten in der Nachbarschaft bekannter fast stets noch neue Spiralförmigkeiten oder andere schwache Nebel von kometenartigem Aussehen. Diesen Anblick bieten aber zweifellose Spiralförmigkeiten ebenfalls, wenn sie zu kurz oder bei ungünstigen Verhältnissen aufgenommen sind. Wenn überall neben den bekannten Nebeln noch so viele andere sich finden, wie es nach den Keeler'schen Aufnahmen der Fall zu sein scheint, so würde sich die Gesamtzahl aller mit dem dreifüßigen Reflector photographisch nachweisbaren Nebelflecken auf größer als hunderttausend stellen.

Mit dem neuen photographischen Refractor zu Meudon von 83 cm Objectivöffnung hat J. Deslandres mehrere von den kleinen Nebeln aufgenommen, welche W. Herschel wegen ihrer Ähnlichkeit mit Planetenscheiben „planetarische Nebel“ genannt hat<sup>1)</sup>. Die meisten dieser Objecte sind verhältnismäßig hell und lassen sich mit dem großen Fernrohre in weniger als zwei Stunden photographieren. Einer der interessantesten steht in der Andromeda. J. Herschel zeichnete ihn als kleinen Kreis, Lord Rosse stellte ihn dagegen ringförmig ohne Mittellern, ein anderes mal mit Kern und langen gewundenen Anhängseln dar. Lassell sah mit seinem Reflector von 120 cm Spiegel Durchmesser trotz des klaren Himmels auf Malta nur einen gewöhnlichen, einfachen Ring ohne Theilungen, mit Centrakern. Vogel bemerkte am 27. Jänner zu Wien keinen Kern, zeichnet aber den Ring theilweise verdoppelt.

Die Aufnahme von einstündiger Dauer zu Meudon lieferte ein ganz anderes Bild. Der Centrakern ist sehr deutlich. Auch der Ring fällt auf; er ist gegen Südost breiter und intensiver als in entgegengesetzter Richtung. Außerdem ist im Südosten noch eine breite, seitliche Verlängerung vorhanden, die sich schräg abzweigt und eine deutliche Spirale bildet. Eine schwächere Spirale scheint auf dem Negativbild in entgegengesetzter Richtung symmetrisch zur ersteren zu verlaufen. Bei der directen Be-

1) Bulletin Astronomique Bd. XVII p. 73.

obachtung, die während der Aufnahmedauer stattfand, waren diese Spiralen nicht, wohl aber der Kern zu sehen.

Ein analoges Ergebnis lieferte der planetarische Nebel im Drachen bei einstündiger Belichtung. Der relativ helle Centralstern nimmt einen großen Raum ein — vielleicht nur in Folge der langen Aufnahme — und hebt sich von einer Nebelmasse ab, deren Rand Verbiegungen und symmetrische Fortsetzungen zeigt, letztere in Spiralforn. Holden und Schaëberle haben dieses Object den „Schneckennebel“ genannt wegen der eigenthümlichen Nebelwindungen, die sie im 36 zöll. Refractor wahrgenommen haben.

Da auch der von früheren Beobachtern so verschieden dargestellte planetarische Nebel im Wassermann zwei symmetrisch gelegene, eine S-förmige Figur bildende Strahlen zeigt, so kann man wohl annehmen, daß dieser ganzen Klasse von Nebeln der spiralförmige Bau eigen ist, wenn man ihn auch nicht so ausgeprägt findet wie bei manchen größeren und helleren Nebelflecken. Jedenfalls ist die Häufigkeit der Spiralstructur bei diesen Gebilden von großer Bedeutung für die Theorie der Entwicklung der Himmelskörper. Vor etwa zwanzig Jahren hat der französische Physiker Planté die Spiralnebel unter der Annahme erklärt, daß deren Centralsterne als Herd elektrischer Wirkungen anzusehen seien und daß ein benachbarter Stern einen starken magnetischen Einfluß ausübe. Durch einen Laboratoriumsversuch hatte er gezeigt, daß das von der positiven Elektrode einer starken Batterie in einem Voltameter abgegebene Kupferoxyd unter dem Einfluß eines Magnetpols eine spiralförmige Bewegung annimmt, welche in dem einen oder im umgekehrten Sinne erfolgt, je nachdem jener zugewandte Pol ein Nord- oder Südpol ist. Diese Erklärung hat manches für sich; die Art des Leuchtens der Nebelflecke spricht für das Vorkommen elektrischer Entladungen ähnlich wie bei den Polarlichtern. W. E. Wilson hat auf einer Photographie des großen Spiralnebels in den Jagdhunden an den zahlreichen sternähnlichen Verdichtungen Ansätze wie Kometenschweife bemerkt<sup>1)</sup> und schließt daraus ebenfalls auf die Wirkung elektrischer Abstoßungskräfte.

Erwähnenswerth ist hier auch die viel einfachere Theorie,

1) Scientific Proc. R. Dublin Soc. Bd. VIII p. 696.

welche E. J. Wilczyński vor wenigen Jahren aufgestellt hat <sup>1)</sup>. Man hat sich vorzustellen, daß in einem ursprünglich gleichförmigen Nebel sich um verschiedene Punkte Verdichtungen zu bilden beginnen. Sind z. B. zwei solche ausgedehnte Condensationen von sehr geringer Dichte vorhanden, so werden dieselben ihre Bewegungen um den gemeinsamen Schwerpunkt nicht ohne Gestaltsänderungen zu erleiden ausführen können. Je nach dem Abstand der verschiedenen Theile eines Balles vom Schwerpunkte des Systems wird deren Umlaufszeit eine verschiedene sein. Die diesem Punkte näheren Theile werden rascher laufen als die entfernteren und werden daher diesen voraneilen, es wird, da der innere Zusammenhang dieser Nebelbälle noch sehr gering ist, jeder von ihnen sich zu einem langen Spiralfstreifen ausziehen. Erfolgt die Bewegung in einem noch von dünner Nebelmaterie erfüllten Raum, dann müssen alle Bahnen mit der Zeit sich verengern. Das innere Ende eines Spiralfstreifens nähert sich daher immer mehr dem Schwerpunkt, der Streifen selbst verlängert sich mehr und mehr, die Zahl der Windungen wächst und diese drängen sich immer dichter an einander, bis endlich ein scheibenförmiger Raum fast gleichmäßig vom Nebel erfüllt ist. Damit wäre das Bild eines planetarischen Nebels erreicht. Falls schon in einem früheren Stadium die zuerst entstandenen Hauptkörper den Raumnebel an sich gezogen haben, so daß eine Verengung der Bahnen nicht mehr stattfinden kann, so werden schließlich die voreilenden Theile des Spiralfstreifens die zurückgebliebenen einholen und es wird sich ein Ringnebel bilden. Dies würde namentlich bei großer Verschiedenheit der Massen der zwei ersten Condensationen stattfinden, indem dann der Schwerpunkt des Systems mit dem einen dieser Körper nahe zusammenfällt. Mehrästige Spiralnebel setzen das Eintreten der Condensation an einer größeren Anzahl von Stellen im Urnebel voraus; die entstehenden Nebelbälle verwandeln sich nach und nach alle in ähnliche spiralf gewundene Streifen.

Der Verdichtungsproceß kann sich in den Weltnebeln stufenweise wiederholen. Man sieht ja in den Photographien der Riesenspiral zahlreiche Condensationen des Nebels, jede vielleicht der Vorläufer eines besonderen Sonnensystems. Wir haben in den

---

1) *Astrophys. Journal* Bd. IV p. 97.

Veränderlichen vom Algoltypus und in mehr als zwanzig anderen Sternen enge Systeme erkannt, gebildet aus je zwei einander sehr nahestehenden Körpern von so geringer Dichte, daß wir annehmen müssen, daß bei ihnen die Umwandlung aus einem Nebelball in einen Stern erst begonnen hat. Damit stimmt auch die Thatsache, daß die Algolsterne zum I. Spectraltypus gehören. Daß unter den in der Entwicklung weiter fortgeschrittenen Sternen (vom II. Typus) solche Systeme fehlen, deren Umlaufzeiten nur nach Tagen oder gar Stunden zählen, läßt schließen, daß jene sich fast berührenden Nebelsterne sich bald vereinigen. Ihre Bahnen verlaufen, wie gewisse spectroscopische Erscheinungen darthun, innerhalb einer ausgedehnten Atmosphäre und müssen sich in Folge des Widerstandes, den die Körper in ihrer Bewegung erfahren, immer mehr zusammenziehen, bis endlich das Doppelgestirn zu einem einzigen Nebelball verschmilzt. Die fortgesetzten Beobachtungen der Algolsterne werden wohl die Entscheidung bringen, ob ihnen ein solches Schicksal beschieden ist. In manchen Fällen scheinen noch andere, ähnliche Körper zum System zu gehören; ist der Abstand sehr groß, so daß die Auffaugung der Raumatmosphäre früher beendet ist, als daß die Annäherung der Glieder zu einer Vereinigung in ein einziges Gestirn hätte führen können, dann werden die Theile ihren Entwicklungsgang einzeln durchmachen und einen Doppel- oder mehrfachen Stern bilden, wenn sie einander an Masse ähnlich sind, oder sie werden als Planeten eine Sonne, als Monde einen Planeten umkreisen, wenn sie sehr klein sind im Vergleich zu ihrem Centalkörper. In diesem Falle werden sie alle Entwicklungsstadien rasch durchlaufen, sie werden schon erkaltet sein und eine starre Oberfläche besitzen, während ihre Sonne oder ihr Hauptplanet noch im Jugendfeuer glüht und strahlt.

In einem solchen kleineren Urnebel mögen, wie es der Anblick der großen Nebelflecken und Sterngruppen lehrt, an vielen Stellen und zu verschiedenen Zeiten regellos Condensationen beginnen, aber nicht jede solche Verdichtung kann einen existenzfähigen Planeten liefern. Eine ungünstige Lage der Bahn kann die Zerstörung des werdenden Planeten herbeiführen, indem sie diesen in gefährliche Nähe eines größeren Körpers bringt, der ihn ablenkt, so daß er auf die Sonne stürzt oder in einer Hyperbel das Sonnensystem für immer verlassen muß. Ist sein innerer Zusammenhang



noch gering, dann kann die Annäherung an einen sehr massigen Planeten seine Zertheilung und Auflösung zur Folge haben, ein Vorgang, der sich in der Kometenwelt anscheinend häufig abspielt. Von den Auflösungsproducten haben dann die größeren, in gesicherten Bahnen sich bewegenden Glieder des Systems den Gewinn, sie vergrößern damit ihre Masse. Und so könnten auch jene größeren unter den Planetoiden, die am Rande der oben erwähnten Räden in der Planetoidengruppe stehen, sich auf Kosten nicht existenzfähiger Glieder bereichert haben.

Jedenfalls ist der Entwicklungsprozeß der Gestirne und namentlich der unseres eigenen Planetensystems kein so einfacher und regelmäßiger, wie ihn die Kant-Laplace'sche Theorie darstellt. Werden und Vergehen wechseln mit einander ab und das Bestehende ist nur als das Ergebniß mannigfacher langsamer wie auch plötzlicher Umwandlungen anzusehen.

---

## II.

# Physik und Meteorologie.

### Mechanik.

Die für eine Menge Untersuchungen so äußerst wichtige Volumbestimmung irgend eines Körpers verlangt gute Instrumente, die nicht nur zuverlässig arbeiten, sondern auch rasch und mit einiger Bequemlichkeit zu experimentiren gestatten. Nächst den älteren Instrumenten für diesen Zweck von Ropp, Regnault, Rüchdorff ist in neuerer Zeit (seit 1881) das Volumenometer von Paalzow verwendet worden. Da dasselbe aber ziemlich große Dimensionen besitzt und auch nicht billig ist, so hat Oberbeck<sup>1)</sup> ein neues einfaches Volumenometer construirt. Es beruht auf einem ähnlichen Principe wie die anderen genannten Instrumente, gestattet aber eine Messung ohne Ableseung der Drucke, so daß man also auch vom Barometerstand gänzlich unabhängig ist.

Zwei Räume  $a_1$  und  $a_2$  werden unter demselben Druck  $p$  abgeschlossen. Man vergrößert sie um die Volume  $v_1$  bezw.  $v_2$  dann stehen sie unter den Drucken

$$p_1 = \frac{a_1 p}{a_1 + v_1} ; \quad p_2 = \frac{a_2 p}{a_2 + v_2}$$

Macht man nun  $p_1 = p_2$ , so muß

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{v_1}{v_2}$$

gelten. Nimmt man ferner an, daß  $a_1 = a_2$  war, daß aber dann

1) Wied. Ann. Bd. 67. S. 209 1899.

in den einen der beiden Räume ein Körper vom Volum  $x$  eingeführt war, so ist

$$a_1 = a; a_2 = a - x$$

und also

$$x = \frac{a(v_1 - v_2)}{v_1}.$$

Auf einem horizontalen Brett werden zwei Glasröhren in horizontaler Lage befestigt. Jede derselben trägt an ihrem einen Ende ein kleines mit aufgeschliffenem Deckel verschließbares Glasgefäß, die beiden anderen Enden münden in ein Glasrohr, welches durch einen Gummischlauch mit einem offenen Quecksilbergefäß communicirt. Die beiden Gefäße werden zunächst geöffnet, das Quecksilber durch Heben des Quecksilberbehälters bis an ihren unteren Rand gebracht, die Gefäße wieder geschlossen und dann der Behälter gesenkt, wodurch das Quecksilber in beiden Röhren zurücktritt. Der Stand desselben wird an einer Skala abgelesen. Sind die Volume der beiden Glasgefäße gleich, so muß auch der Stand des Quecksilbers in beiden Röhren derselbe sein, ist dies nicht der Fall, so ist der Stand des Quecksilbers in beiden Röhren ein verschiedener, aber die Drücke in beiden Röhren sind die gleichen. Nun wird der Anfangszustand wieder hergestellt, in das eine Glasgefäß der zu untersuchende Körper gebracht und wieder expandirt. Haben die Glasröhren gleichen Querschnitt und sind die beiden Glasgefäße von gleichem Volum, so kann durch einen Vorversuch mit einem Körper von bekanntem Gewicht und specifischem Gewicht, das Volum  $a$  bestimmt werden. Es genügt aber, daß nur die eine Glasröhre gut calibrirt ist. Man kann dann durch eine kleine Aenderung der Formel  $x$  bestimmen, ohne etwas anderes als die Stände des Quecksilbers in den Röhren ablesen zu müssen. Messungen haben ergeben, daß die Genauigkeit des Apparats etwa 3 bis 4 Mal so groß ist als bei dem von Paalzow. Leider ist der Preis des Instruments nicht angegeben. —

Die verschiedenen Versuche, die Dide eines Flüssigkeitshäutchens zu bestimmen, das sich auf einer anderen Flüssigkeit ausbreitet, haben verschiedene Zwecke verfolgt. Die Frage hat einmal insofern praktisches Interesse, als Delschichten zur Beruhigung der Meeresoberfläche benutzt werden. Sodann

aber ist die Frage nach der geringsten Dicke solcher Schichten schon deshalb wissenschaftlich interessant, weil man versucht hat, auf diese Weise den Radius der molekularen Wirkungssphäre zu ermitteln. Ueber die wichtigsten der zahlreichen Arbeiten über dieses Gebiet ist schon mehrfach in diesem Jahrbuche berichtet worden <sup>1)</sup>. Die Frage ist neuerdings auf Anregung des verstorbenen P. Sohndé von R. T. Fischer <sup>2)</sup> wieder aufgenommen worden. Die früheren Beobachter waren nämlich zu sehr widersprechenden Resultaten gekommen. Während Sohndé der Meinung ist, daß ein Deltropfen auf Wasser zerfallen muß, wenn er dünner als  $100\ \mu\mu$  geworden ist, haben Rayleigh  $1.6\ \mu\mu$ , Röntgen  $0.5$  bis  $1.8\ \mu\mu$ , Oberbeck  $0.3$  bis  $18\ \mu\mu$  als Dicke gefunden. Fischer benutzte für seine Bestimmungen Quecksilber statt Wasser und ließ auf dieser Flüssigkeit Del, Glycerin und Schwefelsäure sich ausbreiten. Er hatte dabei den Vortheil, daß Quecksilber mit dem wenigsten Flüssigkeiten mischbar ist, und daß in Folge der starken Reflexion die Schichten besser sichtbar sind, namentlich wenn man die Oberfläche behaucht. Das Quecksilber wurde gut gereinigt und in eine Schale von  $31\text{ cm}$  Durchmesser gebracht. In die Oeffnung dieser Schale wurde eine Glascheibe mit eingeritzter Millimetercala und einem Loch in der Mitte gelegt. Der Deltropfen wurde mit einem Glasfädchen von  $0.033\text{ g}$  Gewicht entnommen, gewogen und durch das Loch in der Glascala auf die Quecksilberoberfläche gebracht. Das Gewicht der auf dem Quecksilber hängen gebliebenen Flüssigkeit wurde durch eine zweite Wägung des Glasfädchens ermittelt. Sorgfältig wurde darauf geachtet, daß die Scheiben „massiv“ d. h. nicht zerrissen und daß sie gleichmäßig dick waren. Dies wurde durch Vergleichung des Aussehens der Scheiben mit denen anderer Scheiben untersucht. Auf demselben Wege wurde festgestellt, daß die Scheiben nicht etwa, wie bei Sohndé vorher schon zerrissen waren und nun nur noch der Rest einer solchen Scheibe darstellten. Auch wurde die Zeitdauer, welche die Scheibe brauchte, um sich zu bilden bestimmt. Zunächst wurde Rüßöl und Olivenöl benutzt, sodann eine wässrige Glycerinlösung und endlich verdünnte Schwefelsäure. Die beiden ersten Flüssigkeiten

1) Bd. 27. S. 119. 1891. Bd. 29. S. 92. 1893. Bd. 30. S. 103. 1897. 2) Wieb. Ann. Bd. 68. S. 414. 1899.

lieferten leicht, die beiden andern schwieriger Häutchen. Die Dicke der Häutchen wurde, unter Annahme einer cylindrischen Gestalt derselben, aus dem Gewicht des Tropfens und dem Durchmesser der Häutchen berechnet.

Die beobachteten Dicken schwankten

bei Rüböl . . . . .	zwischen 0.5 und	70 $\mu\mu$
„ Olivenöl . . . . .	„ 1.9 „	278 $\mu\mu$
„ Glycerin . . . . .	„ 2.5 „	420 $\mu\mu$
„ Schwefelsäure . . .	„ 0.2 „	11 $\mu\mu$

je nach der Menge der aufgebrauchten Flüssigkeit. Ein Zerfall des Häutchens während der Ausbreitung, wie bei Sohndes, trat nie ein. Also können gleichmäßige zusammenhängende Häutchen, deren Dicke sicher kleiner ist als 5  $\mu\mu$ , bei Rüböl wahrscheinlich kleiner als 3  $\mu\mu$ , bei Glycerinwasserlösung als 2  $\mu\mu$  und bei verdünnter Schwefelsäure als 1  $\mu\mu$  erhalten werden.

Fischer ist der Meinung, daß die Zahlen Sohndes und die der anderen Beobachter sich vereinigen lassen. Die Scheiben, welche Sohndes beobachtete zerfielen in Tröpfchen, die sich nicht mehr ausbreiteten. Diese Tröpfchen müssen sich daher auf einer bereits verunreinigten Wasseroberfläche befunden haben. Das Del muß also eine Ausbreitung erfahren haben, die nicht mehr sichtbare Schichten lieferte. Das Wasser weicht nämlich, sobald Del auf seine Oberfläche kommt, rapide zurück und reißt dabei von dem Del die stark am Wasser adhärirende Schicht mit fort. Diese Schicht, die voraneilt, ist die unsichtbare Delschicht. Das übrige Del breitet sich langsamer auf dieser ersten Schicht aus. Ebenso wie aus dem Umstande, daß bei Seifenblasen an den schwarzen Theil gefärbte Theile direkt anstoßen, geschlossen werden muß, daß die Schichten dicke hier einen plötzlichen Sprung machte, so wird hier die Dicke, welche den analogen Sprung zwischen wirklichem Häutchen und vorausseilender Schicht vermittelt, den Werth darstellen, bei welchem das Zerplatzen des Häutchens erfolgt. Reinold und Rücker haben für die beiden Seifenblasenschichten, die sprungweise in einander übergehen einen Gleichgewichtszustand gefunden und ihre Dicke mit der molekularen Wirkungssphäre in Zusammenhang gebracht. Bei genügend großer Wasseroberfläche wird durch die vorausseilende Schicht eine so große Ausbreitungsbeschleunigung hervorgerufen,

daß die Scheibe gar nicht Zeit hat, sich auszubilden, sondern schon während des Entstehens zerreißt. Rayleigh, Oberbeck und Röntgen maßen dagegen die Dicke der vorausseilenden Schichten. Auf Quecksilber bildet sich die vorausseilende Schicht auch, aber viel langsamer. —

Ueber Luftwiderstand hat Mannesmann<sup>1)</sup> neuerdings Untersuchungen angestellt. Es ist über einige frühere Untersuchungen in diesem Jahrbuche berichtet worden<sup>2)</sup>. Unterdessen hat der unglückliche Pilienthal die Frage praktisch zu lösen gesucht, ohne daß man erheblich weiter gekommen wäre. Mannesmann verwandte einen Apparat, bei dem eine ebene Kreisscheibe oder auch eine Kugelschale am Ende eines Armes angebracht war, welcher um eine verticale Axe rotirte. Der Arm war so construirt, daß er eine möglichst kleine Fläche der Luft entgegensetzte. Die Scheibe war in horizontaler Richtung in einer Führung verschiebbar. Die Größe dieser Verschiebung wurde durch einen mit einem Gewicht belasteten Faden gemessen, der einen Zeiger in Bewegung setzte.

Es ergab sich, daß innerhalb der eingehaltenen Grenzen der Rotationsgeschwindigkeit, nämlich  $2.45 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$  und  $25.2 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$  das Newton'sche Gesetz, daß die Luftwiderstände dem Quadrate der Geschwindigkeiten proportional sind, gültig ist. Die aus den einzelnen Werthen berechneten „specifischen Widerstände“ d. h. die auf die Einheit der Fläche ( $\text{qcm}$ ) und der Geschwindigkeit  $\left(1 \frac{\text{m}}{\text{sec}}\right)$  reducirten Luftwiderstände erwiesen sich als genügend constant. Dagegen sind diese specifischen Widerstände abhängig von der Größe der Fläche und zwar wachsen sie dieser proportional. Endlich hängt der Luftwiderstand auch von der Gestalt der Flächen ab. Er ist am kleinsten bei runden Scheiben, vergrößert sich bei einem Quadrat von gleichem Flächeninhalt um 2 Procent, bei langgestreckten Rechtecken kann die Vergrößerung bis zu 8 Procent gehen.

Benutzt man poröse Flächen (Gaze), so wächst der specifische Widerstand mit der Größe der Fläche bedeutend langsamer als bei nicht durchlöchernten Flächen und ferner ist der Widerstand

1) Wied. Ann. Bd. 67. S. 104. 1899.

2) S. dies. Jahrb. Bd. 29. S. 95 und 97. 1899.

nicht mehr dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional. Mit wachsender Geschwindigkeit wird der spezifische Widerstand kleiner.

Ueber Diffusion von Gasen durch feste oder flüssige Körper und über die Entfernung, in welcher molekulare Kräfte noch wirken, hat Müller-Erzbach<sup>1)</sup> schon seit einer Reihe von Jahren Versuche angestellt. Er fand dabei, daß molekulare Kräfte, wie sie bei Adsorptionserscheinungen auftreten, auch noch durch eine Schicht hindurch wirken können, welche dem adsorbirenden Körper aufliegt. Er weist dies nach, indem er Eisenoryd mit einer Atmosphäre von Luft und Schwefelkohlenstoffdampf zusammenbrachte. Das Eisenoryd belud sich dann bereits nach 24 Stunden mit 30% seines Eigengewichts, indem es Schwefelkohlenstoff adsorbirte. Wurde das Eisenoryd mit etwas Wasser angerührt und in einer Reibschale innig damit verrieben, so nahm das Eisenoryd um so weniger auf, je mehr Wasser seine Oberfläche bedeckte. Mit 9·1% Wasser beladen nahm es in 21 Stunden nur noch 10·1%, mit 14·2% Wasser in 21 Stunden nur 5·9% Schwefelkohlenstoffdampf auf. Wenn es aber 39·7% Wasser enthielt, band es überhaupt keinen Schwefelkohlenstoff mehr. Als man mit der Wasserbeladung wieder zurückging, fand sich, daß das Eisenoryd schon durch 26·9% Wasser vor jeder Schwefelkohlenstoffbeladung geschützt wurde. Es geht hieraus hervor, daß die molekulare Anziehung, die die Adsorption hervorruft, noch durch dünne Schichten anderer Körper, in diesem Falle Wasser, hindurch wirkt, und erst bei einer gewissen Dicke dieser Schichten die „Fernwirkung der Adsorptionskraft“ vernichtet. Ebenso erwies sich Glycerin als genügende Flüssigkeit. Müller-Erzbach spricht diese Thatsache so aus: Die Strahlen der Adsorptionskraft sind durch Glycerinschichten ebenso wie durch Wasserschichten von geringer Dicke hindurch bis zu einer gewissen Grenze noch wirksam und ihre Energie wächst, wenn die Dicke der trennenden Schicht abnimmt. Die Fernwirkung dieser Molekularkraft ist damit unmittelbar nachgewiesen und sie erscheint derjenigen eines Magnetpols ganz analog.“

Dadurch daß Müller-Erzbach mit Glycerin verriebenes Eisenorydpulver auf Glasplatten gleichmäßig aufstrich und dann

1) Wied. Ann. Bd. 58. S. 736. 1896. Ebenbas. Bd. 67. S. 899. 1899. S. auch dies. Jahrb. Bd. 24. S. 86. 1888.

das Pulver wieder entfernte, und daß er constatirte, daß eine Glycerinschicht auf dem Glase blieb, deren Dide durch Wägung ermittelt wurde ergab sich, daß  $2500\ \mu$  als die untere Grenze für die Wirkungsweite der Molekularkraft anzusehen ist. Denn die Glycerinschicht muß ja auf dem Eisenoxyd mindestens dieselbe Dide gehabt haben, als auf dem Glase.

Müller-Erzbach hat früher<sup>1)</sup> die Behauptung aufgestellt, daß die Anziehungsenergie fester Körper auf verschiedene Schichten adsorbirender Dämpfe nach der zweiten Potenz der Abstände abnimmt. Dabei ist von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Dide der Schichten den Procentgehalt von adsorbirendem Dampf proportional zu setzen ist. Die Stärke der Adhäsion wurde durch die Temperaturdifferenz gemessen, um welche man eine Flüssigkeit abkühlen muß, damit sie dieselbe Spannung annimmt, welche man an dem adsorbirenden Dampf beobachtet. Die Dampfspannung wurde einmal aus der relativen Verdampfungs geschwindigkeit abgeleitet, oder auch statisch gemessen. Nach diesen Grundsätzen wurden Versuche mit Benzol, Vierfach-chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff gemacht. Es ergab sich, daß das Gesetz nicht genau richtig ist; die Exponenten der Schichtdide liegen bei kleineren Mengen unter 2 und wachsen schließlich über 2 hinaus. Folgende Versuchsreihe mit Schwefelkohlenstoff möge ein Bild geben. Als adsorbirende Substanz wurden 2.010 g Eisenoxyd benutzt.

Adsorbirter Schwefelkohlenstoff. mg	Exponent.	Adsorbirter Schwefelkohlenstoff. mg	Exponent.
15	1.2	56	2.2
19	1.3	59	2.0
24	1.4	64	2.1
33	1.6	68	2.5
40	1.7	75	3.0
44	1.9	79	3.3
48	2.1	82	—
52	2.1		

Müller-Erzbach führt dies darauf zurück, daß das Eisenoxyd etwas Wasser immer und sehr stark festhält, wodurch

1) Wied. Ann. Bd. 28. S. 684. 1886 u. Ver. d. t. Ab. d. Wiss. in Wien Bd. 98. 21. Febr. 1889.



der Abstand aller Schwefelkohlenstoffschichten etwas vergrößert wird und daß die äußersten Schichten nicht mehr so dicht und weiter entfernt sind, was in der Rechnung nicht berücksichtigt wurde. Bei anderen Versuchen (mit Holzkohle) fand sich eine genügende Annäherung der Exponenten an 2. Im Ganzen kommt es sehr darauf an, ob man bei der Berechnung des Exponenten von den innersten, den äußersten oder den mittleren Schichten ausgeht. Legt man die mittleren Schichten der Beobachtung zu Grunde, so ist die Annäherung an 2 auch bei den oben angeführten Versuchen genügend und man kann also das Gesetz, wenn man von den Grenzschichten absteht, als genügend erwiesen ansehen.

Ferner erwies sich, daß unter besondern Umständen die Minimalabstände, in denen die molekulare Anziehung sich noch bemerkbar macht, viel größer sind, als ursprünglich angenommen wurde. Er bedeckte nämlich eine Glasplatte in der Mitte bis zu einiger Entfernung vom Rande mit einer mäßig dicken Schicht Siegellack oder Wachs und bestrich dies dann wiederholt mit einer Lösung von 3 bis 4 Gewichtstheilen Gummi arabicum auf 1 Gewichtstheil Glycerin. Die Glasplatten wurden darauf einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre ausgesetzt. Es zeigten sich dann dicke Tropfen von Schwefelkohlenstoff auf dem Gummiüberzug. Je dicker der Gummiüberzug war, desto schwächer erschien seine Einwirkung. Zuletzt verliert sie sich ganz, wenn die Dicke der Schicht 0.31 bis 0.37 mm beträgt. Bei großer Feuchtigkeit (72%) sammelt sich der Schwefelkohlenstoff unter dem Gummiüberzug mit dem Wachs oder Siegellack, welches an seiner Oberfläche flüssig wurde. Mit Gummi bestrichenen Seidenpapier oder Colodion schützen schon in dünneren Schichten.

In einer neueren Arbeit hat Müller-Erzbach diese Untersuchungen noch weiter fortgesetzt<sup>1)</sup>. Zunächst beobachtete er eine Diffusion durch Papier, welches mit einer Mischung von Gummi arabicum und Glycerin bestrichen war. Käufliches „Leimpapier“ ist dagegen ganz undurchlässig und läßt nur bei sehr großer Feuchtigkeit etwas Dampf durch. So entwichen aus Fläschchen, deren Oeffnung mit solchem Leimpapier verklebt war, bei gewöhnlicher Luft in 6 Wochen nicht 1 mg, bei 77% Feuch-

1) Ber. der k. Akad. d. Wiss. in Wien Bd. 109. Jan. 1900.

tigkeit in 29 Tagen durch 120 qmm Leimpapier 4 mg, bei 82% Feuchtigkeit 0.5 mg an einem Tage, bei 89% 1 mg, bei 93% 2.25 mg. Das Leimpapier hatte 0.03 mm Dicke. Nun wurden Versuche gemacht, ob solches Leimpapier auch Harze, Siegellack, Wachs u. s. w. schützt. Sie wurden in derselben Weise angestellt, wie oben beschrieben. Es wurden Glasplatten mit Siegellack nicht ganz bis zum Rande überzogen und darüber Leimpapier oder mit einer Glycerin-Gummilösung bestrichenen Seidenpapier so geklebt, daß dieses über die Harzschicht noch 3 mm nach jeder Seite hinausragte. Dieser Rand war auf dem Glase direkt festgeklebt. Die diffundirte Menge wurde durch Wägung bestimmt; häufig ließ sich die Diffusion direkt durch Tröpfchen oder Verflüssigung der unter dem Papier befindlichen Schicht constatiren. Außer diesen Papieren wurde eine direkte Bedeckung von Gummi-Glycerinlösung, Collobium und Combinationen der verschiedenen Papiere und Lösungen benutzt.

In gleich feuchter Atmosphäre nimmt derselbe Anziehungskörper (Siegellack, Wachs u. s. w.) den Schwefelkohlenstoff leichter unter der Decke von Gummimasse allein, als durch Gummi und Collobium hindurch auf. Eisenoxyd band unter Glycerin Schwefelkohlenstoff erst dann, wenn die Schichtdicke des Glycerins unter 0.09 mm herabgesunken war. Bei Bedeckungen mit 6 Blättern Leimpapier und Glycerin-Gummimischung in einer Gesamthöhe von 0.31 mm bei 91% Feuchtigkeit war nach 14 Tagen keine Gewichtszunahme der Glasplatte bemerkbar. Dann fing eine Zunahme an und diese betrug nach 12 Tagen 10 mg. Das Harz war überall an seiner Oberfläche flüssig. Bei 62% Feuchtigkeit war das Leimpapier wieder ganz undurchlässig. Es dauert also lange bis eine Gewichtszunahme bemerkbar wird, dann aber ist die Einwirkung eine ziemlich lebhafte. „Man kann die wahrgenommenen Veränderungen nur so auffassen, daß der durch freie Diffusion eindringende Schwefelkohlenstoff im Augenblicke, wo er mit dem Anziehungskörper zusammentrifft, von demselben lebhaft erregt wird, und daß diese molekulare Einwirkung, die bis über die Decken hinausreicht, ein stärkeres Einstromen des Gases veranlaßt.“ Die verschiedenen Anziehungskörper beeinflussen dabei den Zufluß von Schwefelkohlenstoff in verschiedener Stärke. Besonders nimmt Wachs erheblich weniger auf als Harz, Siegellack oder Gummi. Auch Leimpapier über Wachs ist erheblich weniger

durchlässig als über den andern Körpern. Es läßt ferner den gebundenen Schwefelkohlenstoff auch rascher an freier Luft los. Daß der Anziehungskörper eine sehr wesentliche Rolle spielt, geht auch daraus hervor, daß — abgesehen vom Wachs, welches ebensoviel durch Leimpapier aufnimmt, wie bei freier Diffusion durch dieses gehen würde — alle anderen Körper bis über das Zehnfache durch Leimpapier aufnehmen, als durch freie Diffusion hindurchgehen würde. Aus der Dide des Leimpapiers ergab sich, daß die molekulare Anziehung des bedeckten Körpers auf Schwefelkohlenstoff bis auf mindestens 0.066 mm wirksam sein mußte. Es ergibt sich im Ganzen:

1. durch freie Diffusion dringt der Schwefelkohlenstoff nur bis zu geringen Tiefen in colloidale Körper ein.

2. Erst dann, wenn der durch freie Diffusion eingedrungene Schwefelkohlenstoff einen Anziehungskörper erreicht hat, erfolgt ein vorher nicht bemerkbares deutliches Einstromen des Gases.

3. Die Erregung des Schwefelkohlenstoffs durch verschiedene Anziehungskörper ist eine ungleiche und beim Wachs schwächer als bei Gummi oder Harz.

Die Frage, ob den Grenzen für die Wirkungssphäre eine größere Bedeutung zukommt, möchten wir verneinen.

Gänzlich neue Anschauungen für die Theorie der Ausflusserscheinungen bei Gasen ergaben sich aus sehr sorgfältigen und sowohl unter sich wie mit der aufgestellten Theorie ausgezeichnet stimmenden Versuchen von Emden<sup>1)</sup>. Ueber solche Strahlen haben schon E. Mach und Salcher<sup>2)</sup> sowie L. Mach<sup>3)</sup> gearbeitet und bereits einen großen Theil der hier zu besprechenden Erscheinungen gefunden. Es fanden sich in den Strahlen eigenthümliche Schlieren<sup>4)</sup>, welche schon von beiden Machs, später auch von Siegsfeld und Sohndke als Schallwellen erkannt wurden. Diese Wellen bleiben im Strahle an ihrer Stelle ruhig stehen und behalten ihre Entfernung dauernd. Ähnliche Wellen

1) Wied. Ann. Bd. 69. S. 264 u. S. 446. 1899.

2) Ber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. 98. II. 7. Nov. 1899. Wied. Ann. Bd. 41. S. 144. 1890.

3) Ber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. 106. II. Dec. 1897.

4) Eine sehr gute Abbildung einer photographischen Aufnahme eines solchen Strahles von E. Mach findet sich in Kiecke, Lehrbuch d. Experimentalphysik Bd. 1. S. 218. 1896.

kann man übrigens auch bei Wasser beobachten, wenn dieses über ein Hinderniß hinweggeflossen ist. Es lagern sich dann quer zur Stromrichtung stationäre Wellen. Es ist klar, daß dies wiederum eintreten kann, wenn die Wellen sich entgegengesetzt zur Stromrichtung fortpflanzen wollen, und zwar mit der Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser strömt. Dasselbe erhalten wir hier bei Luft. Es folgt also, daß sich die Luft im Strahle mit der Schallgeschwindigkeit bewegt.

Es wurde Luft aus einer Druckluftanlage, die 10 Atm. Ueberdruck gab entnommen. Diese strömte aus einer Düse und der Strahl wurde mit einer möglichst punktförmigen Lichtquelle beleuchtet. Als solche diente entweder paralleles Licht, das durch eine Linse in deren Brennpunkt vereinigt wurde, der mit einer sehr kleinen Blende zusammenfiel, oder aber man benutzte, wie es schon E. Mach that, den Funken einer Leydener Flasche. Man kann dann Linsen und Blendungen ganz entbehren. Den Strahl läßt man dicht vor einem weißen Schirm austreten den man auf größte Schärfe einstellt; verwendet man statt des Schirms eine photographische Platte, so erhält man eine gute Aufnahme. Die Drude wurden mit Hilfe eines Reducirventils regulirt.

Fig. 1.



Läßt man nun irgend ein Gas, z. B. Leuchtgas, aus einer Düse ausfließen, so beobachtet man zunächst bei ganz kleinen Ueberdrucken eine schlanke Säule von 30 bis 40 cm Höhe; wird der Druck stärker, so verkürzt sich die Säule und wird trichterförmig. Ist der Druck auf etwa 0.2 Atm. gestiegen, so kommt wieder ein 2 bis 3 cm langer, sich ganz allmählich verjüngender Strahl zum Vorschein, der immer deutlicher und länger wird, je mehr der Druck wächst, bis plötzlich in ziemlich gleichen Abständen in ihm leuchtende dünne Scheibchen auftreten (Fig. 1). Die ersten Scheibchen haben genau den Durchmesser der Düsenöffnung. Bei weiterer Drucksteigerung wächst der gegenseitige Abstand der Scheibchen, zwischen zwei Scheibchen baucht sich der Strahl ein wenig aus, der Querschnitt der ersten Scheibchen ist immer noch gleich dem der Düsenöffnung. Sehr bald treten zwischen je zwei Scheibchen gerade, dunkle, diagonal verlaufende Linien auf

(Fig. 2). Die Ausbauchungen nehmen immer mehr zu, die geraden Diagonalen krümmen sich convex nach der Strahlrichtung, so daß ihr Schnittpunkt mehr nach dem folgenden Scheibchen zurückt. Das kleine Dreieck oberhalb des Schnittpunktes erscheint mit Licht erfüllt (Fig. 3).

Fig. 2.



Endlich schneiden sich die Linien überhaupt nicht mehr, sondern an Stelle des Schnittpunktes tritt eine gerade Linie senkrecht zur Strahlenrichtung (Fig. 4).

Diese Erscheinungen sind keine Trübungen, sondern durch Dichtenunterschiede hervorgerufen. Es wird dies später noch klarer werden. Zunächst sind nun die Wellen nicht conisch wie beide Machs angeben, sondern eben. Sie sind stationär, also strömt die Luft

Fig. 3.



in dem Strahle an jeder Stelle mit der Schallgeschwindigkeit. Auch liegt hierin die Unmöglichkeit, daß die Wellen conisch sind. Diese würden sich nach allen Richtungen im Raume fortpflanzen,

Fig. 4.



nicht aber, wie es hier nothwendig ist nur in der entgegengesetzten Richtung zum Strahle.

Was man auf dem Schirm oder auf der Platte sieht ist nun keineswegs der Schatten des Strahls, sondern eine Folge seiner Pensenwirkung. Dies geht daraus hervor, daß es nur eine Stelle giebt, an der der Strahl stehen muß, wenn er sich überhaupt abbilden

so. Rückt man die Düse näher an den Schirm oder weiter von ihm weg, so werden die Conturen ganz unscharf und verschwinden schließlich völlig. Uebrigens kann man den durch eine kleine Lichtquelle beleuchteten Strahl auch durch eine Linse abbilden und erhält dann dasselbe Bild, nur verkehrt und vergrößert. Die schrägen Linien erklärt Emden daher wohl mit Recht durch die Wirkung des Strahls als Cylinderlinse, deren Querschnitt und Brechungs exponent wechselt.

Es wurde nun die Wellenlänge der im Strahle auftretenden Schallwellen als Function des Ausflußdrucks in der Düsenöffnung bestimmt. Als Gase wurden benutzt Luft, Kohlensäure und Wasserstoff. Die Wellenlänge wurde auf den Platten ausgemessen — im Ganzen waren über 300 Platten exponirt worden — und aus diesen Wellenlängen das Mittel genommen. Für jede Düse wurde dann die Wellenlänge (Ordnaten) als Function des Ausflußdrucks (Abscissen, gemessen am Reducirventil) aufgetragen, und dann die Curve bis zum Schnitt mit der Abscissenaxe durch Extrapolation verlängert. Diese Extrapolation war nöthig, weil die kleinen Wellenlängen nicht mehr sichtbar gemacht werden konnten. Der Schnitt mit der Abscissenaxe entspricht der Wellenlänge Null, d. h. giebt den Druck an, bei welchem sich die Wellen entwickeln. Dieser Druck wird der kritische Druck genannt. Da die sich ergebende Curve bis sehr nahe zu dem kritischen Druck durch den Versuch ermittelt werden konnte und außerdem sehr regelmäßig verlief, so war die Extrapolation mit genügender Sicherheit möglich. Es zeigte sich nun, daß die Wellenlänge mit dem Drucke und der Größe der Düsenöffnung wuchs. Die Curven für Luft, Kohlensäure, Wasserstoff fielen vollständig zusammen. Die in diesen auftretenden Wellenlängen sind dieselben unter gleichen Bedingungen. Der kritische Druck war in 6 Fällen 1.9 Atm., in zwei anderen 2.2 und 2.0 Atm. (gesamter Druck). Somit ließen sich folgende Sätze aufstellen:

1. Strömt Luft, Kohlensäure oder Wasserstoff unter gleichem genügend großen Ueberdrucke aus, so haben bei derselben Düse und demselben Drucke die in den Ausflußstrahlen auftretenden stationären Schallwellen in diesen Gasen dieselben Wellenlängen.

2. Der Anfangsdruck, bei dem sich diese stationären Schallwellen zu entwickeln beginnen, ist für Luft, Kohlensäure und

Wasserstoff derselbe und zwar gleich 0.9 Atm. Ueberdruck gleich 1.9 Atm. Ausflußdruck.

Nimmt man auf die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen, auf die noch zurückgekommen werden soll, hier schon Rücksicht, so läßt sich sagen:

Die in den Ausflußstrahlen aller Gase auftretenden stationären Schallgebilde haben innerhalb der Beobachtungsgrenzen unter sonst gleichen Umständen dieselbe Wellenlänge und beginnen sich bei denselben Ausflußdrücken von 1.9 Atm. = 0.9 Atm. Ueberdruck zu entwickeln.

Die Curven waren sämmtlich Parabeln. Ihre Gleichung kann man folgendermaßen schreiben:

$$\lambda = Z \cdot \sqrt{p - p_k}$$

Wo  $\lambda$  die in mm gemessene Wellenlänge,  $p$  den Ausflußdruck,  $p_k$  den kritischen Druck in Atmosphären und  $Z$  eine Constante bezeichnet. Da  $Z$  mit der Ausflußöffnung wächst, so wurde

$$Z = z d$$

gesetzt, wo  $d$  den Düsendurchmesser in mm bezeichnet. Sollen die Dimensionen stimmen, so ist zu schreiben:

$$\lambda = z d \sqrt{\frac{p - p_k}{p_1}}; p_1 = 1 \text{ Atm.}$$

Es ergibt sich dann folgende Zusammenstellung:

Düse	d mm	Z	z	$p_k$ Atm. (Ueberdruck)	$p_k$ (Ausflußdruck)
A	3.63	3.20	0.88	1.2	2.2
B	2.65	2.46	0.93	0.9	1.9
C	1.48	1.52	1.02	0.9	1.9
D	0.3	0.285	0.93	0.9	1.9
E	3.95	3.16	0.8	1.0	2.0
F	2.72	2.46	0.91	0.9	1.9
G	3.5	2.85	0.79	0.9	1.9
H	2.9	2.34	0.77	0.9	1.9
Mittel 0.88				Das Gas strömt in ein Vacuum.	

Abweichungen des kritischen Drucks vom Werthe 1.9 kommen nur bei den beiden größten Düsen vor. Hier sind die Düsenöffnungen gegen die Oeffnungen des Reducirventils nicht mehr zu vernachlässigen, sondern es wird an der Düsenöffnung ein etwas kleinerer Druck herrschen als am Reducirventil. Die obigen

Formeln erhalten also je nachdem man den Ausflußdruck oder den Ueberdruck benutzt die Gestalt:

$$\lambda = 0.88 d \sqrt{p - 0.9} \quad \text{oder} \quad \lambda = 0.88 d \sqrt{p - 1.9}.$$

Mit Hilfe von Düsen aus Messing, Holz, Hartgummi und Blei und mit belasteten und unbelasteten Düsen wurde nachgewiesen, daß weder das Düsenmaterial noch die Art ihrer Befestigung einen Einfluß hatte.

Temperaturmessungen im Strahle lassen sich nicht anstellen, da durch den Widerstand des in den Strahl gebrachten Thermometers oder Thermoelements stets eine so starke Stauung auftritt, daß das Meßinstrument ganz falsche und zwar zu hohe Angaben macht<sup>1)</sup>.

Um die Behauptung E. und F. Mach's zu prüfen, daß der Strahl sich nach Verlassen der Düse erweitere, dann aber cylindrisch bleibe<sup>2)</sup>, werden die Strahldurchmesser an verschiedenen Punkten gemessen. Dies geschieht dadurch, daß man seitlich dem Strahle eine feine Spitze nähert. Sobald diese den Strahl berührt, treten Schlieren („Berührungsschlieren“) auf, die beweisen, daß der Strahl durch eine scharfe Discontinuitätsfläche von der Umgebung getrennt ist (wie schon Helmholtz nachgewiesen hat Ges. Abh. I. S. 146. 1868), Die Spitzen waren mikrometrisch verschiebbar und gestatteten Messungen von großer Genauigkeit. Z. B. besaß Düse A einen Durchmesser von 3.63 mm. Die Durchmesser der ersten beiden Scheibchen wurden gemessen zu 3.75 und 3.78 mm. Die Dicken des Strahles für die Querschnittsmaxima waren 4.53 und 4.81 mm. Demnach war erwiesen, daß der Strahl mit periodisch wechselnden Querschnitten fließt. Er schwillt an und zieht sich wieder auf den Düsendurchmesser zusammen.

Schließlich kommt Emden zu folgenden Sätzen:

1. In einem unter genügend großem Drucke ausströmenden Gasstrahle treten periodische stationäre Dichtigkeitsänderungen auf, die wir als stationäre Schallwellen zu bezeichnen berechtigt sind. Mit größter Wahrscheinlichkeit können wir sie als stationäre, ebene Schallwellen betrachten.

2. Diese stationären Wellen beginnen bei allen permanenten Gasen bei dem kritischen Drucke  $p_k = 1.9$  Atm. sich zu entwickeln.

1) Siehe E. Mach, Principien der Wärmelehre S. 310. 1896.

2) Siehe die Figuren zu den oben citirten Abhandlungen.



3. Die Wellenlänge dieser Wellen ist bei gleicher Düsenöffnung unabhängig von der Befestigungsart und dem Material der Düse und ist durch deren Form nur in sehr geringem, nicht anhebbarer Maasse beeinflusst.

4. Die Wellenlänge ist bei gleicher Düsenöffnung und gleichem Außendrucke unabhängig vom Molekulargewichte des Gases.

5. Die Wellenlänge  $\lambda$  wächst mit steigendem Druck  $p$  und wachsendem Durchmesser der Düsenöffnung. Ihre Abhängigkeit von beiden wird mit äußerster Genauigkeit für alle Gase wieder gegeben durch die Formel

$$\lambda \text{ mm} = z \cdot d \text{ mm} \sqrt{\frac{p - p_k}{p_1}}, \quad p_1 = 1 \text{ Atm.}$$

6) Der Coefficient ergibt sich für alle Gase im Mittel für 8 Düsen zu 0.88. Mit diesen Coefficienten erhält man für alle 8 Düsen sehr befriedigende Werthe für  $\lambda$ .

7) Von dem Ausflußdrucke an, bei dem sich diese stationären Wellen im Strahle zu entwickeln beginnen, ändert der bis dahin mit gleichem Querschnitt fließende Strahl diesen periodisch, und zwar so, daß sein engster Querschnitt mit den Scheiben zusammenfällt und an Größe stets gleich der Düsenöffnung bleibt, sein größter Querschnitt mit steigendem Drucke zunimmt und ungefähr in der Mitte zwischen zwei Minimas liegt.

Emden controllirt nun diese rein experimentell gefundenen Resultate auf theoretischem Wege. Es ist selbstverständlich unmöglich, diese interessante, aber ziemlich verwickelte Theorie hier wieder zu geben. Jedoch sind ihre Resultate so interessant, daß etwas darauf eingegangen werden muß.

Es wird zunächst nachgewiesen, daß die Formeln für die Ausflußgeschwindigkeit allein in der Form richtig sind, wie sie de St. Venant und Wenzel gegeben haben, und wie sie 1855 Weisbach wieder abgeleitet hat. Diese Formeln lauten

$$u = \sqrt{\frac{2}{k-1}} \cdot c_1 \sqrt{1 - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}};$$

$$u_{\text{Max}} = \sqrt{\frac{2}{k-1}} \cdot c_1 \quad (\text{für Ausfluß ins Vacuum.})$$

$$M = \sqrt{\frac{2}{k-1}} \cdot c_1 \cdot \rho_1 \sqrt{\left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{2}{k}} - \left(\frac{p}{p_1}\right)^{\frac{k+1}{k}}}$$

wobei  $u$  = Ausflußgeschwindigkeit,  $k$  = Verhältniß der specifischen Wärme der Gase,  $c_1$  = Schallgeschwindigkeit des Gases ( $c_1^2 = \frac{k p_1}{\rho_1}$ ),  $\rho_1$  = Dichte,  $p_1$  = Druck des Gases im Reservoir,  $p$  = Druck des Gases in der Ausflußmündung. Nimmt nun der Druck  $p_0$  außerhalb des Gefäßes ab, so thut dies auch  $p$ , dabei wächst  $M$  zunächst bis zu einem Maximum, wenn

$$p_1 = \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k}{k-1}}; \text{ für Luft} = 0.527.$$

Dieser so bestimmte Druck ist aber der kritische Druck  $p_k$ . Sinkt  $p$  weiter, so nimmt  $M$  wieder ab. Bis dahin ist der Druck  $p$  in der Mündung gleich dem Druck  $p_0$  außen. Die Ausflußgeschwindigkeit ist bis dahin auch gewachsen. In obigen Formeln ist dann  $p$  durch  $p_0$  zu ersetzen. Nimmt  $p_0$  aber noch weiter ab, so bleibt  $p_1$  der Druck in der Mündung constant gleich  $p_k$  und  $M$  und  $u$  behalten ihre Maximalwerthe, sind also ebenfalls constant. Diese Resultate, die Poncelet anzweifelte, sind später von Zeuner, Fliegner, Wilde in den Jahren 1877—86 bestätigt worden. Wilde spricht den Satz so aus: „Ist der äußere Druck kleiner als der kritische Druck, so verhält sich der Außenraum dem ausfließenden Gase gegenüber wie ein Vacuum.“

Aus der letzten Gleichung ergibt sich für die kritische Schallgeschwindigkeit (Schallgeschwindigkeit beim kritischen Druck

$$c_k = \sqrt{\frac{p_k}{\rho_k}}$$

$$\frac{c_k}{c_1} = \sqrt{\frac{2}{k+1}}$$

und für  $u$  in diesem Augenblick

$$u_k = c_k$$

d. h. das Gas fließt mit der Geschwindigkeit aus, mit der sich der Schall in ihm unter den augenblicklichen Verhältnissen fortpflanzt,

Nun ist nach den neuesten Bestimmungen

$$k \text{ für Luft} . . . . . = 1.4035$$

$$,, \text{ Wasserstoff} . . . = 1.4084$$

$$,, \text{ Kohlensäure} . . . = 1.2995$$

und

$$\text{für Luft} . . . . . p_k = 0.528 p_1$$

$$,, \text{ Wasserstoff} . . . . . p_k = 0.527 p_1$$

$$,, \text{ Kohlensäure} . . . . . p_k = 0.540 p_1$$

Nehmen wir den äußeren Druck  $p_0$  gleich 1 Atmosphäre, wie es bei den Versuchen thatsächlich der Fall war und steigern wir  $p_1$  (durch das Reducirventil), so wird endlich der Werth  $p_{k_1}$  vom Druck  $p_1$  erreicht werden, für den das kritische Verhältniß eintritt. Es ergibt sich:

$$\text{für Luft} . . . . . p_{k_1} = \frac{1}{0.528} = 1.89 \text{ Atm.}$$

$$,, \text{ Wasserstoff} . . . p_{k_1} = \frac{1}{0.527} = 1.90 \text{ Atm.}$$

$$,, \text{ Kohlensäure} . . . p_{k_1} = \frac{1}{0.540} = 1.83 \text{ Atm. } ^1)$$

Die Uebereinstimmung mit den beobachteten Werthen ist auffallend.

Weiter wird nun nachgewiesen, daß der Strahl nach Ueberschreitung des kritischen Druckverhältnisses an allen Stellen mit der kritischen Ausflußgeschwindigkeit  $u = c_k$  ausfließt und daß an allen seinen Stellen der Druck  $p_0$  der freien Atmosphäre herrscht. Dieser Satz macht einen widersinnigen Eindruck. Denn nach ihm ist eine Unstetigkeit in der Düsenöffnung vorhanden. Auf beiden Seiten derselben ist die Dichte  $\rho_k$  und dieselbe Geschwindigkeit  $u$ , die Gewichtseinheit Gas hat auch auf beiden Seiten dieselbe kinetische Energie  $\frac{1}{2} u^2$ . Aber es herrscht auf der einen Seite der Ebene der Düsenöffnung der kritische Druck  $p_k$  und die Gewichtseinheit Gas führt noch eine seinem Druck und seiner Dichte entsprechende Energiemenge  $W$  mit, während diese auf der andern Seite fast verschwunden und der Druck auf  $p_0$  gesunken ist. Die Größe dieser Energiemenge ist ohne Weiteres angebbar, denn es ist klar, daß ihr Werth

<sup>1)</sup> Vgl. zu diesen Ausführungen Auerbach, Canon d. Physik. S. 375 und 376. 1899.

$$W = - \int_{p_k}^{p_0} p \, d \frac{1}{\rho}$$

sein muß. Was ist aus dieser Energie geworden? Es wird, um dies zu untersuchen, die Energiemenge berechnet, welche von den hier auftretenden Schallwellen verbraucht wird. Nachdem nachgewiesen ist, daß in einem Strahle stationäre ebene Strömungen nur dann möglich sind, wenn der Strahl mit der Schallgeschwindigkeit fließt, wird der wichtige Satz abgeleitet, daß an jeder Stelle des Strahls die Dichtigkeit umgekehrt proportional dem Querschnitte ist. Dabei muß der Druck im Strahl immer der Außendruck sein. Schließlich wird bewiesen, daß die Energie, welche die Schallwellen verbrauchen, thatsächlich den Werth  $W$  besitzt. Sodann wird auch die Wellenlänge berechnet. Sie ergibt sich als abhängig vom Düsendurchmesser und unabhängig vom Molekulargewicht des strömenden Gases. Als allgemeine Formel wird erhalten

$$\lambda \text{ mm} = \sqrt{\frac{2}{k} \left( \frac{2}{k+1} \right)^{\frac{k}{k-1}}}$$

$$d \text{ mm} \sqrt{\frac{p_1 - \left( \frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k}{k-1}} \cdot p_0}{p_0}}$$

Demnach wird  $\lambda$  reell, sobald

$$\frac{p_1}{p_0} = \left( \frac{k+1}{2} \right)^{\frac{k}{k-1}}$$

geworden ist, d. h. sobald das kritische Druckverhältniß erreicht ist. Setzt man für die verschiedenen Gase die Werthe von  $k$  ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{für Luft} & \dots \dots \lambda = 0.87 \cdot d \sqrt{\frac{p_1 - 1.89 p_0}{p_0}} \\ \text{für Wasserstoff} & \dots \dots \lambda = 0.86 \cdot d \sqrt{\frac{p_1 - 1.90 p_0}{p_0}} \\ \text{für Kohlen Säure} & \dots \dots \lambda = 0.92 \cdot d \sqrt{\frac{p_1 - 1.83 p_0}{p_0}} \end{aligned}$$

Diese Werthe stimmen wiederum vollkommen mit den auf rein experimentellem Wege ermittelten. Das Mittel der Zahlenfactoren vor  $d$  war, wie oben mitgetheilt 0.88.

Diese Strahlen geben demnach ein Mittel, Schallschwingungen von beliebig kurzer Wellenlänge also hoher Schwingungszahl zu erregen. Em den hat Wellen von 0.1 mm Länge gemessen, was 3 000 000 Schwingungen per Secunde entspricht. Die längsten Wellen, die er maas, waren 1 cm lang, entsprachen also 30 000 Schwingungen. Das starke Geräusch des ausströmenden Strahls wird also nicht durch diese Wellen verursacht. Durch Vergrößerung des Düsendurchmessers kann man in das Bereich der hörbaren Töne kommen. Bei 26 Atm. Ueberdruck und 6 mm Düsendurchmesser entstehen 10 000 Schwingungen in der Secunde. Vielleicht sind diese Töne im Ausströmungsgeräusch noch hörbar.

Mit sehr großen Mitteln hat W. Wolff<sup>1)</sup> die Vorgänge bei Explosionen untersucht. Es stand ihm dabei der Artillerieschießplatz in Gunnersdorf zur Verfügung, auf dem die Sprengungen vorgenommen wurden. Die Explosionsherde waren zum Theil aus leichten Baustoffen errichtete Sprengstoffmagazine, welche von einem Walle, der einen rechten Winkel bildete nach zwei Seiten hin umgeben waren. Eins war jedoch auch aus Riesbeton, also einem sehr festen Material hergestellt und nur an einer Seite mit einem sehr kurzen Wall versehen. Verwendet wurde Schwarzpulver (1500 kg), Granatfüllung (1500 kg) und Gelatinedynamit (1500 kg). Bei den ersten der 5 angestellten Versuche sowie bei dem letzten waren die Meßinstrumente nur in einem Sector, dessen Centrum im Explosionsherd lag, aufgestellt. Bei den übrigen vertheilten sie sich rings herum. Sie standen in Strahlen, die vom Magazin ausgingen in Entfernung von 25, 50, 75, 100 u. s. w. bis 250 m. Die Meßapparate waren gut im Boden befestigt. Da sehr viel Leitungen zu legen waren und das Versuchsfeld sehr ausgedehnt war, so waren zwei Tage zur Vorbereitung, Aufstellung der Instrumente, Errichtung von Schutzhütten erforderlich, am dritten Tage wurde die Explosion vorgenommen.

Um die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle

1) Wied. Ann. Bd. 69. S. 329. 1899.

zu messen, wurden sogenannte Luftstoßanzeiger verwendet. Diese bestanden aus einer Stahlmembran, welche in ihrer Mitte einen Stift trug, der einen Hebel von einer Platinspitze abbrückte, sobald ein Druck auf die Membran ausgeübt wurde. Der Strom wurde so in dem Augenblicke unterbrochen, in welchem ein Luftstoß an der Membran angelangt war. Der Apparat konnte so eingerichtet werden, daß der Strom sofort nach Deffnung von selbst wieder geschlossen wurde, oder daß er offen blieb. Man konnte aber auch eine Anordnung treffen, bei welcher der bis zur Ankunft des Luftstoßes geöffnete Strom in diesem Augenblicke geschlossen wurde. Um die Apparate vor der Einwirkung der durch den Boden fortgepflanzten Erschütterung zu schützen, waren sie auf eine schwere Bleischeibe gestellt, welche an drei Strähnen aus Hestgarn an einem eisernen Fuß einer Straßenlaterne aufgehängt war. Die Zeiten wurden durch Flugzeitmesser von Le Boulengé gemessen. Diese Instrumente, welche wohl in Kreisen, die sich mit Messung von Flugzeiten beschäftigen, bekannt sind, sind nur ganz kurz beschrieben. Ein Zinkcylinder wird im Moment der Deffnung eines Stroms durch eine elektromagnetische Auslösung fallen gelassen und erhält während des Falles von einem Messer, welches durch die Deffnung eines zweiten Stroms fallen gelassen wird eine scharfe Marke. Die Entfernung derselben von einer zweiten Marke, welche erhalten wird, wenn man beide Ströme gleichzeitig unterbricht, giebt die Zeit zwischen der Deffnung des

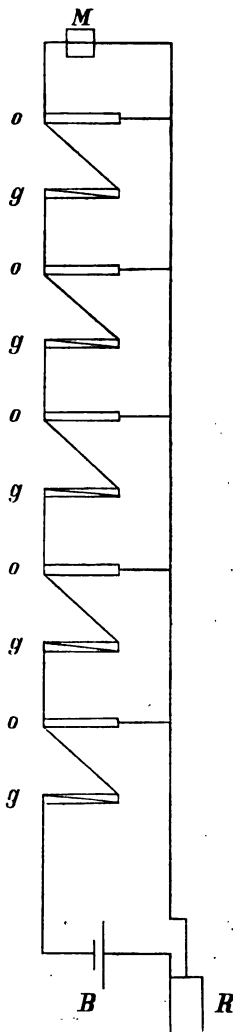


Fig. 5. M = Magazin, o = offene, g = geschlossene Luftstoßanzeiger, B = Batterie, R = Registrirtrommel.

ersten wie des zweiten Stroms an. Der Apparat arbeitet nur tabellos, wenn die Ströme, die sehr verschieden sein müssen, die richtige Stärke haben und erst unmittelbar vor der Messung geschlossen werden. Diese beiden Bedingungen waren aus Gründen, die in den Entfernungen lagen, nicht zu erfüllen. Man griff daher zur Registrierung der Zeiten auf einer rotirenden Trommel mittelst Schreibstift und benutzte den oben genannten Chronographen nur zur Bestimmung der Rotationsgeschwindigkeit. Der Schreibstift wurde durch einen kleinen Elektromagneten in Thätigkeit gesetzt und war hinter eine Reihe parallel geschalteter Luftstoßapparate geschaltet. Die Luftstoßanzeiger waren zunächst offen und schlossen den Strom erst bei Ankunft der Welle dauernd. Zwischen je zwei solche Apparaten befand sich in Hintereinanderschaltung zu den beiden benachbarten ein Luftstoßanzeiger der geschlossen war, bei Ankunft des Stoßes aber den Strom dauernd öffnete (Fig. 5). Es wurde also nach erfolgter Explosion zunächst der Draht bei M zerrissen und dadurch im Moment der Explosion der Strom unterbrochen, da dieser Draht durch den Sprengstoff durchgeführt war. Sobald der Luftstoß den ersten offenen Luftstoßanzeiger o erreicht hatte, wurde der Strom geschlossen und blieb dies bis der Luftstoß den ersten geschlossenen Anzeiger g erreicht hatte; er wurde in diesem Moment wieder unterbrochen und blieb unterbrochen bis der Stoß den zweiten offenen Anzeiger o erreicht hatte. Jetzt wurde er wieder geschlossen bis der Luftstoß nach dem zweiten geschlossenen Luftstoßanzeiger gekommen war, worauf er wieder geöffnet wurde u. s. f. Die Entfernung je zweier auf einander folgender Anzeiger betrug 25 m. Der erste war 25 m vom Magazin entfernt. Gleichzeitig wurde in der oben beschriebenen Weise durch den Chronographen von Le Boulengé und zwei Luftstoßanzeiger die Zeit gemessen, die der Luftstoß brauchte um die Strecke von 75—125 m zu durchlaufen. Daß die Registritrommel gleichmäßig lief war schon vorher festgestellt worden. Es ergab sich folgendes Resultat.

Entfernung vom Magazin	beob.	Zeit berechnet	Geschwindigkeit	Maximaldichte an der Welle
10 m	—	—	489·4 m	0·0018730
25	—	0·0491"	369·0	0·0013839
50	0·1189"	0·1197	347·1	0·0013160
75	0·1926	0·1922	343·1	0·0013032
100	0·2666	0·2653	341·7	0·0012988

Entfernung vom Magazin	beob.	Zeit berechnet	Geschwindigkeit	Maximaldichte an der Welle.
125 m	0·3389"	0·3385"	341·1 m	0·0012968
150	0·4107	0·4119	340·0	0·0012956
175	0·4851	0·4853	340·5	0·0012950
200	0·5588	0·5587	340·34	0·0012944
225	0·6319	0·6322	340·26	0·0012941
250	0·7060	0·7057	340·19	0·0012939

Die Geschwindigkeiten, die unter „berechnet“ angeführten Zeiten, sowie die Maximaldichten sind nach der Theorie von S. Riemann berechnet. Die Geschwindigkeiten sind die Differentialquoten  $\frac{ds_1}{dt}$  in den gemessenen Zeitmomenten. Die Zeiten

sind von der Explosion an gerechnet. Die gegebene Tabelle bezieht sich auf den zweiten Versuch mit 1500 kg Schwarzpulver. Die Temperatur war  $-3\cdot8^\circ\text{C}$ , Barometerstand 749·6 mm, Luftfeuchtigkeit 60%, relatives Gewicht der Luft 0·001293, Windgeschwindigkeit 3 m, Schallgeschwindigkeit bei den obwaltenden meteorologischen Verhältnissen 330·12 m.

Wolff versuchte ferner den Verlauf der Verdichtung zu messen. Er benutzte dazu eine durch einen kleinen Elektromotor getriebene Trommel, auf der er einen Schreibstift schreiben ließ. Dieser Schreibstift saß an dem einen Ende eines zweiseitigen kleinen Messinghebels, dessen anderes Ende auf der Mitte einer Kautschukmembran befestigt war die einen Hohlzylinder abschloß. Der Hohlzylinder war bis kurz vor der Messung offen, und wurde dann abgesperrt. Um die Umdrehungszeit zu messen, ließ Wolff ein mit einer kleinen Schreibfeder versehenes Gewicht von 70 g frei fallen während die Trommel rotirte. Aus der Curve, die dieser zweite Schreibstift zeichnete, wurde dann die Umdrehungsgeschwindigkeit bestimmt. Das Gewicht wurde durch einen Luftstoßanzeiger unmittelbar vor Eintreffen der Welle am Apparat elektromagnetisch ausgelöst. Es fiel in einer Führung. Gewicht wurde das Instrument durch ein Wassermanometer. Selbstverständlich besaß die Kautschukmembran eine Eigenschwingung, welche dadurch ermittelt wurde, daß man die Membran mechanisch herabdrückte und dann plötzlich losließ. Die so erhaltenen gedämpften Schwingungen gaben dann eine Curve, deren Ordinaten sich den Curven des registrierten Luftstoßes superponirten. Die Curven wurden durch Zeichnung vor dieser superponirten Eigen-



schwingung befreit und erst dann der Discussion unterworfen. Diese in verschiedenen Entfernungen von dem Magazin aufgenommenen Curven gaben gleichzeitig eine Controlle der berechneten Maximaldichten. Die Uebereinstimmung war befriedigend.

Schließlich wurden die zerstörenden Wirkungen der Explosion untersucht. Es wurden quadratische Fensterscheiben von 40 cm Seitenlänge etwa 75 cm über den Erdboden an Pfählen befestigt und in Entfernungen von 25 bis 75 m von dem Explosionscentrum aufgestellt. Es zeigte sich, daß die Splitter der dem Explosionscentrum nächsten Scheibe zumeist vom Centrum fortgeschleudert waren. In den folgenden Zonen lagen die Splitter zu etwa gleichen Theilen vom Magazin weg und nach ihm zu. Je weiter die Scheiben entfernt waren, um so größer war der Procentsatz der Bruchstücke, die nach dem Magazin zugefallen waren. Das ist eine Erscheinung, die man schon oft beobachtet hat und für die man manchmal die Erklärung in einer saugenden Wirkung gesucht hat, welche durch die hastig und weit in die Höhe geschleuderten Explosionsgase hervorgerufen sein soll. Diese Erklärung ist nicht zutreffend. Denn die soeben besprochenen Versuche mit Fensterscheiben ließen deutlich an derselben Stelle zwei Kräfte erkennen, deren eine vom Explosionsherde weg (positiv), deren andere nach demselben zu gerichtet ist (negativ). Um das Verhältniß der beiden Kräfte näher zu prüfen wurden zwei Apparate neben einander aufgestellt, welche zwei schwere 5 mm starke Messingplatten trugen, die um ein Charnier drehbar waren und durch ein kräftiges Gummiband gegen einen Platincontact gedrückt wurden. Sie waren so aufgestellt, daß die positive Krafrichtung den Contact des einen, die negative den des andern Apparats unterbrach. Die Ströme wurden kurz darauf durch Vorschneellen einer Feder wieder geschlossen. Die Unterbrechungen wurden wieder auf Registrirtrommeln registrirt. Fünf solcher Apparate wurden direkt neben fünf Luftstoßanzeiger gestellt. Die Zeiten wo diese Instrumente registrirten waren:

Entfernung von der Sprengstelle	Luftstoßanzeiger	Plattenunterbrecher für positiven Stoß	negativen Stoß
50 m	0·1189"	0·1211"	keine Reaction
75	0·1926	0·1959	0·1961"
100	0·2666	0·2705	0·2713
125	0·3389	0·3423	0·3450
150	0·4107	keine Reaction	0·4181

Da die dem Explosionsherde näheren Unterbrecher durchweg früher in Thätigkeit traten als die dem Explosionsherde ferneren, kann von einer Saugwirkung keine Rede sein. Ferner war offenbar die negative Kraft an dem der Explosionsstelle nächsten Punkte zu schwach um zu wirken und ebenso die positive Kraft an dem fernsten Punkte. Die beiden Kräfte pflanzen sich ungefähr mit der gleichen Geschwindigkeit fort.

Es wird nun eine Theorie entwickelt, die im wesentlichen die Riemann'sche ist, und auf die nicht näher eingegangen sein soll. Es sei nur bemerkt, daß sie mit den Versuchen gut übereinstimmende Resultate lieferte.

Dagegen wird eine Erklärung der Zerstörungswirkung der Explosionswellen und der dabei auftretenden positiven und negativen Kraft gegeben. Die Verdichtung entsteht bekanntlich bei longitudinalen Wellen in Luft da, wo die Theilchen ihre Bewegung in Richtung der Fortpflanzungsrichtung machen, die Verdünnung da, wo sie die entgegengesetzte Bewegung machen. Wolff sagt, auf der Vorderseite einer Welle ist die Bewegung positiv, auf der Rückseite aber negativ gerichtet. An der Stelle der größten Verdichtung bewegen sich Theilchen sowohl in positiver wie in negativer Richtung. So entstehen zunächst die beiden Kräfte. Nun pflanzen sich aber, wie schon Riemann nachgewiesen hat, stärkere Verdichtungen rascher fort als geringere Verdichtungen. Demnach wird die Wellencurve (Zeiten = Abscissen, Dichten = Ordinaten) nach der Fortpflanzungsrichtung hin steiler als in der andern. Dann bewegen sich aber mehr Lufttheilchen negativ als positiv. Endlich gelangt die Maximaldichte an den Kopf der Welle, und es findet nur noch eine negativ gerichtete Kraftäußerung statt.

Durch sehr empfindlich auf Pfähle aufgelegte Kugeln oder durch Stempel, die auf registrirende Federn wirkten, wurde die Energie bestimmt, welche von einem Körper aus der Welle aufgenommen wurde. Es ergab sich, daß diese Energie im umgekehrten Verhältniß zum Quadrate der Entfernung stand.

Die Resultate werden, wie folgt, zusammengefaßt:

Die durch Explosionen in Luft hervorgerufenen Wirkungen sind auf Schallwirkungen zurückzuführen. Nur in nächster Nähe des Explosionsherdes tritt zu diesen eine translatorische Bewegung der Explosionsgase hinzu und führt dort eine erhebliche Verstärkung der Zerstörung herbei.

Der Unterschied zwischen dem normalen Schall und der Explosionswirkung besteht darin, daß die Bewegung bei Explosionen die Folge von endlichen Verdichtungen ist, während der normale Schall als Bewegung in Folge von unendlich kleinen Verdichtungen aufgefaßt wird.

Im Explosionsherde wird durch die Explosion eine Gasverdichtung erzeugt, die sich nach allen Richtungen hin fortpflanzt. Die Gleichgewichtsstörung überträgt sich — abgesehen von der auf ein enges Gebiet beschränkten translatorischen Bewegung — von Stelle zu Stelle, und an jeder Stelle wiederholt sich unter abgeänderten Bedingungen, was sich in der Explosionsstelle zuge tragen hat. Die Bedingungen sind insofern abgeändert, als im Explosionsherde das erschütterte Gebiet irgend eine Körperform, z. B. angenähert die Kugelform hat, während an den Folge stellen das erschütterte Gebiet nicht die Gestalt dieses Körpers, sondern die Gestalt einer Oberflächenschicht desselben, z. B. einer Kugelschalenschicht hat.

Überall zerfällt das erschütterte Gebiet, die Explosionswelle, nach einer endlichen Zeit in nach entgegengesetzten Richtungen der Wellennormale fortschreitende Wellenzüge. Mit der Explosionswelle sind also, genau wie im Explosionsherde selbst, in der Richtung jeder einzelnen Wellennormale zwei in entgegengesetztem Sinne wirkende Kräfte verbunden.

Die Verdichtung pflanzt sich mit einer gewissen Geschwindigkeit fort; und zwar ergiebt der Versuch übereinstimmend mit der Theorie für größere Dichten größere Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, woraus folgt, daß sich die Wellenform im Verlauf der Bewegung ändert. Der vordere Theil der Welle wird allmählich steiler und damit die positive Kraftwirkung geringer, während der hintere Theil der Welle allmählich flacher und damit die negative (indirekte) Kraftwirkung im Verhältniß zur positiven allmählich größer wird. In der Nähe des Magazins tritt also die direkte Wirkung stärker — und zwar zunächst ausschließlich als solche — hervor als die indirekte; allmählich geht aber dieses Verhältniß in das umgekehrte über, bis von einer gewissen Entfernung an nur noch die indirekte Wirkung auftritt.

Ein Strömen der Luft — in dem Sinne, wie die bisherige Anschauungsweise die indirekten Wirkungen zu erklären versuchte — vom Explosionsherde fort nach ferner gelegenen Punkten hin,

oder umgekehrt findet, abgesehen von der allernächsten Nähe des Explosionsherdes, aller Wahrscheinlichkeit nach überhaupt nicht statt. Jedenfalls konnte eine derartige translatorische Bewegung in Entfernungen, die mehr als 25 m vom Explosionsmittelpunkt betragen, nicht festgestellt werden. Daß sie in geringeren Entfernungen vorhanden ist, zeigt die Thatsache, daß der aus verdichteten Gasen bestehenden Explosionswelle unmittelbar eine Welle aus verdünnten Gasen folgt, was nur erklärbar ist, wenn von der Explosionsstelle mehr Gase fortbewegt sind, als dem Gleichgewichtszustande entspricht.

### Akustik.

B. v. Lang macht darauf aufmerksam, daß der Ton eines Kautschutfadens, den man mit beiden Händen spannt und durch Zupfen zum Tönen bringt, von einer gewissen Spannung an sich mit stärkerer Spannung nicht mehr zu ändern scheint<sup>1)</sup>. Dies heißt mit andern Worten, daß das Verhältniß zwischen Spannung des Fadens und seiner Länge ein constantes sein muß, denn die Schwingungszahl ist bekanntlich der Wurzel aus diesem Verhältniß proportional. Dies ist nach den bisherigen Beobachtungen immer in einem bestimmten Intervall der Fall. Um zu sehen, ob und in wie weit diese Beziehungen zutreffen und in wie weit das oben genannte, von Taylor gefundene Gesetz über die Schwingungszahlen für Kautschut giltig ist, hat v. Lang Messungen angestellt.

Er klemmte einen Kautschutfaden in Messingbäden ein und belastete ihn durch Gewichte, die in eine angehängte Wagschale gelegt wurden. Um die tiefen und überdies sehr schwachen Töne besser zu hören konnte das Ohr an einen hölzernen Arm angelegt werden. Zum Vergleich diente ein Monochord, welches das Holzstativ, das den Kautschutfaden trug, berührte. Hatte der Kautschutfaden sich gedehnt, so wurde auch das untere Ende eingeklemmt. Verwendet wurden Kautschutfäden mit quadratischem Querschnitt, runde Fäden und Röhrchen (Velocipeuventile). Die Schwingungszahlen wurden durch die Schwebungen mit dem Monochord bestimmt und aus der Taylor'schen Formel berechnet. Diese Formel verwendete v. Lang in der Form

1) Wied. Ann. Bd. 68. S. 335. 1899.

$$n = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{S}{l} \frac{g}{G}}$$

wobei  $S$  = Spannungsgewicht,  $l$  = Länge,  $G$  = Gewicht des Rautschuffadens,  $g$  = Beschleunigung der Schwere ist. Es ergab sich, daß die Tonhöhe zuerst sehr schlecht mit der nach Taylor berechneten übereinstimmt. Sie wächst bis etwa zur  $1\frac{1}{2}$  fachen Verlängerung des Fadens, von da blieb sie bis zur 6 fachen Verlängerung constant. Die Taylor'schen Zahlen steigen merklich an, und sind nur etwa von 1·8 facher bis 3·5 facher Verlängerung constant.

Von großem Einfluß war die Zeit zwischen den einzelnen Beobachtungen. Wurde sehr rasch hintereinander belastet, ohne dazwischen wieder zu entlasten, so erhielt man bei Entlastung ganz andere Werthe. Auch folgender Versuch zeigt den Einfluß der Zeit bei gleichbleibender Belastung (140 g).

Zeit	Länge	Beobachtete Schwingungszahl	Beobachtete Schwingungszahl nach Taylor
	88 mm	107·6	111·1
13 Stunden später	85	111·6	109·9
3       "       "	85	112·8	109·8
Belastung von 1240 g			
	438 mm	144·5	144·0
13 Stunden später	444	142·9	143·0
7       "       "	445·5	142·1	142·7
17       "       "	447	142·1	142·5

Bei kleinen Belastungen wächst also die Tonhöhe mit der Zeit, bei großen nimmt sie ab. Ferner wurde gefunden, daß, so wie die Längen verschiedener Fäden bei einer und derselben Belastung immer proportional ihren ursprünglichen Längen sind, die Töne derselben sich verkehrt wie diese Längen verhalten. Daher wurden die beobachteten Zahlen immer auf 100 m Länge umgerechnet. Ferner zeigte sich nun, daß die Tonhöhe nicht continuirlich zunimmt. Bei doppelter Länge hat sie ein relatives Maximum, bei  $5\frac{1}{2}$  facher ein relatives Minimum. Die nach der Taylor'schen Reihe berechneten Zahlen zeigen denselben Gang, stimmen aber namentlich zu Anfang schlecht. Die Uebereinstimmung läßt sich verbessern, wenn man die Formel von Taylor in folgender Form schreibt:

$$n_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{g}{G} \cdot \frac{S + 54}{1 + 31.5}}$$

Die Zahlen sind durch Ausprobieren gefunden und müssen für jeden Faden neu bestimmt werden. Diese Resultate gelten für Röhrchen und für Fäden mit quadratischem Querschnitt. Fäden mit rundem Querschnitt zeigen keine Maxima und Minima mehr.

v. Lang<sup>1)</sup> hat dann auch Longitudinaltöne von Rautschurfäden untersucht. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie früher, nur wurde der Faden durch Streichen mit dem nassen Finger zum Tönen gebracht. Auch hier erhielt man übereinstimmende Resultate nur dann, wenn dem Faden nach jeder Erhöhung des Gewichts Zeit zum dehnen gelassen wurde. Diese Zeit betrug je nach der Größe der Belastung 6 bis 24 Stunden. Es wurde das Verhältniß des Longitudinaltons zum Transversaltone des Fadens bestimmt, dieses Verhältniß hatte bei 100 g Belastung ein Minimum. An derselben Stelle hat der Transversaltone sein Maximum. Bei höheren Belastungen stimmen berechnete und beobachtete Werthe vollkommen überein.

Nach dem die Streitfrage über die Tonhöhe der Appunns'schen Stimmgabelserien und Pfeifchen nun endgültig zu Ungunsten Appunns entschieden ist, haben diese Untersuchungen vor Allem auch eine Reihe von guten Methoden geliefert, mit Hilfe derer man sehr große Schwingungszahlen sicher ermitteln kann. So hat jetzt F. A. Schülze<sup>2)</sup> auf eine Methode aufmerksam gemacht, die sehr sicher zu sein scheint. Er benutzt den bekannten Interferenzapparat von Quincke, der ja zunächst nur für subjective Beobachtungen geeignet ist, dessen Verwendbarkeit also mit der Hörgrenze aufhört. Er macht die Methode aber durch eine Modification zu einer objectiven und weiter hinauf verwendbaren, indem er die Ausgangsöffnung des Apparats durch ein Glimmerblättchen verschließt, auf welches er feinen Sand streut. Der Sand geräth dann bei den Intensitätsmaximis in äußerst lebhafte Bewegung, bei den Minimis bleibt er völlig in Ruhe. Die Methode ist sehr scharf und es konnte oft auf Bruchtheile eines Millimeters eingestellt werden. Dabei braucht das Glimmerblättchen nicht abgestimmt zu sein, es reagirt auf jede Tonhöhe.

1) Wieb. Ann. Bd. 69. S. 804. 1899.

2) Ebendas. Bd. 68. S. 869. 1899. S. auch dieses Jahrbuch Bd. 35. S. 107. 1899.

Es wurde einfach auf einen durchbohrten Kork gestellt, der über die Ausgangsröhre des Interferenzapparats geschoben wurde. Aus der Lebhaftigkeit der Bewegung des Sandes kann man auch auf die Intensität der Töne schließen. Bei Edelmann'schen Galtonpfeifen wurde der Sand am Maximum 5 mm in die Höhe geworfen, während er am Minimum in absoluter Ruhe war. Im Bereiche der Hörbarkeit hatte die Methode ungefähr dieselbe Empfindlichkeit wie das Ohr.

Untersucht wurde eine dem Berliner physikalischen Institute gehörende König'sche Galtonpfeife und eine Galtonpfeife von Edelmann. Es wurde gefunden, daß die von Helmholtz angegebene Formel für die König'sche Pfeife brauchbar ist, für die Edelmann'sche weniger gute Werthe liefert, und daß beide Pfeifen keine einwandfreien Instrumente für Bestimmung der oberen Hörgrenze sind. Die König'sche Pfeife liefert auch objectiv nur Schwingungen bis zur oberen Hörgrenze und auch bei dem Edelmann'schen Instrument wird die Intensität nach der oberen Hörgrenze zu sehr gering.

Schließlich untersuchte Schulze nochmals die Berliner Stimmgabelserie von Appunn und bestätigte die an derselben gemachten Erfahrungen, und besonders die Richtigkeit der Zahlen von Stumpf und Meyer.

Mit Hilfe von Kundt'schen Staubfiguren, die auch Schulze angewandt hatte, untersuchte A. Schwand<sup>1)</sup> König'sche Stimmgabeln, Klangstäbe und Galtonpfeifen. Er fand bis 22000 Schwingungen bezw.  $c_7$  und  $h_7$  eine sehr befriedigende Uebereinstimmung. Auch er bestätigt ferner die Resultate von Stumpf und Meyer für die Appunn'sche Serie.

Die Grenze der Hörbarkeit fand er für König'sche Klangstäbe bei 20480, für dessen Stimmgabeln bei 21845, für Edelmann'sche Galtonpfeifen bei 27361. Die letztere Schwingungszahl dürfte wohl die höchste bisher festgestellte Grenze sein. Leider läßt sich ohne die Photogramme auf die Arbeit nicht näher eingehen.

Es hat nun auch der bekannte Pariser Musikler Rudolf König<sup>2)</sup> in dieser Angelegenheit das Wort ergriffen, zu der er

1) Pflüger's Archiv f. die ges. Physiologie Bd. 75. S. 346. 1899.

2) Wied. Ann. Bd. 69. S. 626 u. S. 721. 1899.

als Concurrent von Appunn bis jetzt geschwiegen hatte. Seine Ausführungen wenden sich auch nicht gegen Appunn, sondern sie geben eine eingehende und werthvolle Untersuchung über die höchsten herstellbaren Töne und die Methoden, ihre Schwingungszahlen zu ermitteln, die zum Theil ganz neu und sehr interessant sind, da ja König durch seine reiche Erfahrung auf diesem Gebiete eine der allerersten Autoritäten ist. Er hat von vornherein an der Richtigkeit der Serie von Appunn gezweifelt, da es ihm mit seinen Methoden nie gelungen war, mit Sicherheit über  $f_7 = 21845$  Schwingungen hinauszukommen. Vor allen Dingen suchte er nie die Töne direkt, sondern auf anderm Wege zu bestimmen, da es ihm bekannt war, daß selbst Musiker mit außergewöhnlich gutem Gehör bei Beurtheilung von Intervallen in der Tonlage von  $c_5$  gänzlich versagten. Seine Methode war die Methode der Differenztöne in ähnlicher Weise, wie sie Stumpf und Meyer angewendet haben <sup>1)</sup>. Er ging von den tiefsten Gabeln mit bekannter Schwingungszahl aus zu immer höheren und bestimmte die Differenztöne. Die Schwingungszahl der höheren Gabel ergab sich dann ohne Weiteres. Dieses Verfahren hat aber gewisse Schwierigkeiten, weil von einer gewissen Tonhöhe ( $a_5$ ) an die Gabeln nicht mehr beim Anschlagen klingen, sondern mit dem Violinbogen gestrichen werden müssen. Man muß dann zwei Gabeln zu gleicher Zeit anstreichen. Dies geschieht durch eine besondere Vorrichtung, mit welcher man die Gabeln dicht neben einander einklemmt und einen Bassbogen am Frosch und am Kopf mit beiden Händen festhält, während man mit den Zeigefingern den Haarbezug in zwei Theile theilt und so mit einem Bogen beide Gabeln anstreicht. Mit Hilfe dieses Verfahrens, zu dem natürlich viel Uebung gehört, gelangt man gut bis  $g_6$ , von  $c_7 = 16384$  an hat man Schwierigkeiten und über  $f_7$  hinaus gelang es König trotz größter Mühe nicht zu kommen.

Dazu kommt noch der andere Umstand, daß nämlich die Intervallweiten innerhalb deren Differenztöne zu erzeugen möglich ist, mit der Höhe der Grundtöne abnimmt. Man erhält z. B. für  $c_5$  noch Differenztöne mit allen Tönen bis  $d_6$ , für  $c_6$  aber nur noch bis  $f_6$ , also noch innerhalb einer Quarte, für  $c_7$  nur noch bis  $d_7$  also nur noch mit dem nächsten Ganzton, für  $e_7$

1) S. dies. Jahrbuch. Bd. 34. S. 113. 1898.



Es wurde einfach auf einen durchbohrten Kork geklebt, der über die Ausgangsröhre des Interferenzapparats geschoben wurde. Aus der Lebhaftigkeit der Bewegung des Sandes kann man auch auf die Intensität der Töne schließen. Bei Edelmann'schen Galtonpfeifen wurde der Sand am Maximum 5 mm in die Höhe geworfen, während er am Minimum in absoluter Ruhe war. Im Bereiche der Hörbarkeit hatte die Methode ungefähr dieselbe Empfindlichkeit wie das Ohr.

Untersucht wurde eine dem Berliner physikalischen Institute gehörende König'sche Galtonpfeife und eine Galtonpfeife von Edelmann. Es wurde gefunden, daß die von Helmholtz angegebene Formel für die König'sche Pfeife brauchbar ist, für die Edelmann'sche weniger gute Werthe liefert, und daß beide Pfeifen keine einwandfreien Instrumente für Bestimmung der oberen Hörgrenze sind. Die König'sche Pfeife liefert auch objectiv nur Schwingungen bis zur oberen Hörgrenze und auch bei dem Edelmann'schen Instrument wird die Intensität nach der oberen Hörgrenze zu sehr gering.

Schließlich untersuchte Schulze nochmals die Berliner Stimmgabelserie von Appunn und bestätigte die an derselben gemachten Erfahrungen, und besonders die Richtigkeit der Zahlen von Stumpf und Meyer.

Mit Hilfe von Kundt'schen Staubfiguren, die auch Schulze angewandt hatte, untersuchte A. Schwand<sup>1)</sup> König'sche Stimmgabeln, Klangstäbe und Galtonpfeifen. Er fand bis 22000 Schwingungen bezw.  $c_7$  und  $h_7$  eine sehr befriedigende Uebereinstimmung. Auch er bestätigt ferner die Resultate von Stumpf und Meyer für die Appunn'sche Serie.

Die Grenze der Hörbarkeit fand er für König'sche Klangstäbe bei 20480, für dessen Stimmgabeln bei 21845, für Edelmann'sche Galtonpfeifen bei 27361. Die letztere Schwingungszahl dürfte wohl die höchste bisher festgestellte Grenze sein. Leider läßt sich ohne die Photogramme auf die Arbeit nicht näher eingehen.

Es hat nun auch der bekannte Pariser Musikler Rudolf König<sup>2)</sup> in dieser Angelegenheit das Wort ergriffen, zu der er

1) Pflüger's Archiv f. die ges. Physiologie Bd. 75. S. 346. 1899.

2) Wied. Ann. Bd. 69. S. 626 u. S. 721. 1899.

als Concurrent von Appunn bis jetzt geschwiegen hatte. Seine Ausführungen wenden sich auch nicht gegen Appunn, sondern sie geben eine eingehende und werthvolle Untersuchung über die höchsten herstellbaren Töne und die Methoden, ihre Schwingungszahlen zu ermitteln, die zum Theil ganz neu und sehr interessant sind, da ja König durch seine reiche Erfahrung auf diesem Gebiete eine der allerersten Autoritäten ist. Er hat von vornherein an der Richtigkeit der Serie von Appunn gezweifelt, da es ihm mit seinen Methoden nie gelungen war, mit Sicherheit über  $f_7 = 21845$  Schwingungen hinauszukommen. Vor allen Dingen suchte er nie die Töne direkt, sondern auf anderem Wege zu bestimmen, da es ihm bekannt war, daß selbst Musiker mit außergewöhnlich gutem Gehör bei Beurtheilung von Intervallen in der Tonlage von  $c_5$  gänzlich versagten. Seine Methode war die Methode der Differenztöne in ähnlicher Weise, wie sie Stumpf und Meyer angewendet haben <sup>1)</sup>. Er ging von den tiefsten Gabeln mit bekannter Schwingungszahl aus zu immer höheren und bestimmte die Differenztöne. Die Schwingungszahl der höheren Gabel ergab sich dann ohne Weiteres. Dieses Verfahren hat aber gewisse Schwierigkeiten, weil von einer gewissen Tonhöhe ( $a_5$ ) an die Gabeln nicht mehr beim Anschlagen klingen, sondern mit dem Violinbogen gestrichen werden müssen. Man muß dann zwei Gabeln zu gleicher Zeit anstreichen. Dies geschieht durch eine besondere Vorrichtung, mit welcher man die Gabeln dicht neben einander einklemmt und einen Bassbogen am Frosch und am Kopf mit beiden Händen festhält, während man mit den Zeigefingern den Haarbezug in zwei Theile theilt und so mit einem Bogen beide Gabeln anstreicht. Mit Hilfe dieses Verfahrens, zu dem natürlich viel Übung gehört, gelangt man gut bis  $g_6$ , von  $c_7 = 16384$  an hat man Schwierigkeiten und über  $f_7$  hinaus gelang es König trotz größter Mühe nicht zu kommen.

Dazu kommt noch der andere Umstand, daß nämlich die Intervallweiten innerhalb deren Differenztöne zu erzeugen möglich ist, mit der Höhe der Grundtöne abnimmt. Man erhält z. B. für  $c_5$  noch Differenztöne mit allen Tönen bis  $d_6$ , für  $c_6$  aber nur noch bis  $f_6$ , also noch innerhalb einer Quarte, für  $c_7$  nur noch bis  $d_7$  also nur noch mit dem nächsten Ganzton, für  $c_7$

1) S. dies. Jahrbuch. Bd. 34. S. 113. 1898.

aber nur noch bis zum nächsten Halbton  $f_7$ , ebenso für diesen letzteren. Der Grund für dieses eigenthümliche Verhalten ist noch gänzlich unbekannt. Demnach ist König schon bis zur höchsten Grenze gelangt, die sich mit Differenztönen erreichen läßt. Diese Erfahrung stimmt insofern mit der von Stumpf und Meyer, als es diesen nur bis 14000 Schwingungen (etwas mehr als  $a_6$ ) gelang, Differenztöne zu hören. Bis dahin leistet aber die Differenztonmethode gute Dienste selbst dann, wenn man die Töne, welche den Differenzton bilden, nicht mehr hören kann. Die Bestimmung der Tonhöhe der Differenztöne hat allerdings dann selbst wieder erhebliche Schwierigkeiten, wenn sie sehr hoch liegen, weil sie nur ganz kurze Zeit, nämlich nur während des Bogenstrichs selbst, existiren, da diese hohen Gabeln mit dem Bogenstrich auch zu schwingen aufhören. Man bestimmt sie mit Hilfspgabeln, die man für diesen Zweck in passender Auswahl vorrätig haben muß. Immer bleibt aber endlich noch die Verwendung des Ohrs ein Uebelstand, da dieses Organ eben in diesen hohen Tonlagen leicht fehlerhafte Beobachtungen macht. Es wurde also nach einer anderen Methode, die objectiv war, gesucht.

Diese fand sich durch Verwendung von Kundt'schen Staubfiguren. König stellte die Breitseite der einen Stimmgabelzinke möglichst nahe an eine Glasröhre mit abgeschliffenem Rande, welche am anderen Ende durch einen Kork verschlossen war. Er erhielt dann in dieser Röhre bis  $c_7$  ohne Schwierigkeiten Staubfiguren. Auch bis  $f_7$  gelangen sie ziemlich mühelos. Diese Figuren gaben Schwingungszahlen, die mit den durch die Differenzmethode bestimmten sehr gut übereinstimmten. Bei höheren Gabeln gelangen die Staubfiguren nur schwierig und nach großer Uebung. Wenn sie gelangen, so waren sie sehr klar und deutlich und König kam auf diesem Wege bis  $f_9 = 87381$  Schwingungen. Schließlich glückte es noch bis auf 90000 Schwingungen zu kommen, aber darüber hinaus war keine Staubfigur mehr zu erhalten. Auf diese Weise wurde die ganze C Dur-Scala von  $c_7$  bis  $f_9$  in Stimmgabeln hergestellt. Es seien hier die Reproductionen der Photographien dieser Staubfiguren wiedergegeben (Fig. 6). Natürlich ist dabei zu berücksichtigen, daß die Reproductionen niemals die Vollkommenheit des Originals erreichen <sup>1)</sup>.

1) Für glütige Ueberlassung des Clichés der Abbildung sprechen wir Herrn Dr. König unsern Dank aus.

Fig. 6.



Die Figuren sind sehr klar und deutlich. Die Entstehung befriedigender Figuren hängt dabei sehr wesentlich von der richtigen Wahl der Dimensionen der Glasröhre ab. Bei tieferen Tönen ( $c_7 = 16384$  Schwingungen,  $\frac{\lambda}{2} = 10.46$  mm) waren in einer Röhre von 20 mm Durchmesser noch 100 Halbwellen gut zu erhalten. Die Länge wurde dadurch gemessen, daß man die Staubfiguren und gleichzeitig einen Millimetermaafstab photographirte, und dann den Abstand zweier Punkte maaß, welche von der Mitte der Knoten oder Bäuche eben merkbar absteht. Die Messung wird auf diese Weise sicherer, als wenn man die Mitten selbst nimmt. Bei höheren Tönen erhält man nicht so viel Staubfiguren als bei tieferen. Bei den höchsten waren etwa 20 Halbwellen zu erhalten. Bei der Schärfe und Kleinheit der Wellen — für 90000 Schwingungen war die Halbwelle 1.903 mm lang — war eine genügend genaue Ausmessung zu erzielen. Sodann kommt es auf den Durchmesser der Röhre an; er ist von viel größerer Wichtigkeit als die Länge. Denn die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Luft wird vom Durchmesser der Röhre stark beeinflusst. Durch besondere Untersuchungen wurde der günstigste Durchmesser für jede Tonhöhe festgestellt. Bis zu  $c_5$  ist die Regel von Kundt, wonach die Röhrenweite mindestens gleich der Viertelwelle des Tons sein soll, richtig. Von da an muß man die Röhre weiter nehmen. Die passendste Weite für  $c_7$  ( $\frac{\lambda}{2} = 10.4553$  mm) war 11 mm, für  $c_8$  ( $\frac{\lambda}{2} = 5.2276$  mm)

5.5 mm, für  $c_9$  ( $\frac{\lambda}{2} = 2.6138$  mm) 3 mm. Zwischen  $c_6$  und

90000 Schwingungen wächst der Röhrendurchmesser von einer halben bis zwei Drittel einer Wellenlänge. Bei den höchsten Tönen ist es schon schwer Glasröhren von genau dem richtigen Durchmesser anzutreffen. In Folge dessen bildeten sich die Staubfiguren nicht ganz bis zum Ende der Röhre gut aus. Auch die Wanddicke hat Einfluß, da man die Stimmgabel so stellen muß, daß die Röhre die Bewegung des Fiedelhogens nicht behindert. Bei der geringen Länge der Stimmgabel kommt aber fast die ganze Zinke vor die Oeffnung, und gerade das Ende, der Träger der größten Energie, darf möglichst wenig über die lichte Oeffnung

hinausgehen. Man muß also die Röhren so dünn wie möglich nehmen. Als Staub wurde Korkfeilicht verwendet, welches in 5 Körnergrößen durch Siebe hergestellt wurde. Das größte Sieb hatte 277, das feinste 4444 Pöcher auf dem Quadratcentimeter. Das feinste Pulver wirkte wie Pycopodium und buß an den Wänden der Röhren leicht fest, was einige Schwierigkeiten machte.

Eine Serie von  $c_5$  bis  $f_5$ , die mit Differenztönen bestimmt war und deren bis jetzt nur 6 angefertigt worden sind, ist es, die Schwendt in der oben erwähnten Arbeit mit Hilfe der Kundt'schen Staubfiguren untersuchte, und für die er vorzügliche Uebereinstimmung fand. Die Differenz für  $f_7$  betrug gegen König nur 15.5 Schwingungen. Berücksichtigt man, daß Schwendt bei 15°, König bei 20° gemessen hatte, so reducirt sich der Fehler auf 3.3 Schwingungen.

König hat ferner untersucht, welche tönenden Körper sich am besten zur Erzeugung der höchsten Töne eignen. Er fand, daß die Stimmgabeln diesem Zwecke am besten entsprechen. Dagegen bieten sie der theoretischen Ermittlung oder der Construction nach vorher berechneten Maaßen erhebliche Schwierigkeiten. Es fragt sich wie weit die andern Körper diesen Anforderungen genügen.

1. Transversal schwingende Stäbe. Sie haben vor allen anderen Körpern den Vorzug, daß bei ihnen der schädliche Einfluß der Befestigung fast gänzlich vermieden werden kann, weil sie bei Angabe ihres tiefsten Tons mit zwei Knoten schwingen und in diesen leicht mit Fäden oder Drähten aufgehängt werden können. Aber zunächst haben Stäbe mit quadratischem oder rechteckigem Querschnitt die unangenehme Eigenschaft, daß sie zwei Töne geben, die durch Schwingungen parallel zu zwei aneinander stoßenden Rechtecksseiten erzeugt werden und die stets gleichzeitig auftreten, so daß ihre Differenztöne nie zum Verschwinden gebracht werden können. Sogar noch in cylindrischen Stäben entstehen derartige Stöße, da die Elasticitätsachsen und ihre Durchmesser in verschiedenen Richtungen ungleich sind. Doch sind diese Stöße für die wirkliche Tonhöhe von geringem Einfluß. Die wirklichen Längen bleiben hinter den berechneten stets etwas zurück, und das immer mehr, je höher die Töne werden. Die Hörbarkeit ist fast ebenso gut, wie die der Stimmgabeln. König stellt sie bis es her.

2. Longitudinal schwingende Stäbe. Diese lassen sich schon von  $c_6$  an nicht mehr durch Streichen zum Tönen bringen. Man muß sie durch einen Schlag auf die eine Endfläche mit dem Hammer erregen. Dabei wirkt aber die Befestigung in der Mitte störend auf die Tonhöhe. Außerdem entsteht noch der Transversalknoten, der drei Knoten besitzt und zwar gewöhnlich mit einer sehr großen Intensität. Es lassen sich also höchstens bis in die Mitte der Octave  $c_6$ — $c_7$  mit Sicherheit die Longitudinaltöne erhalten. Diese klingen dann lange nach. Die Tonhöhe stimmt sehr gut mit der Berechnung.

3. Platten. Die Tonhöhe hängt von der Amplitude und der Art der Befestigung ab. Durch die Befestigung kann sich der Ton der Platte um einen Ganzton erhöhen. Die Platten sind zur Ermittlung der Hörgrenze nicht zu verwenden, eignen sich aber dazu, gänzlich unhörbare Töne bequem zur Darstellung zu bringen, da man sehr leicht die einfachsten Chladni'schen Figuren erhält. Die Beschaffenheit der Oberfläche spielt dabei keine Rolle „denn Silbermünzen von 10 bis 4 Sous, 4 Pfennige (?) und 3 Pence“ geben gute Resultate, wenn sie zwischen den abgeplatteten Spitzen zweier Schrauben in einer Zwinke eingeklemmt werden, und ihre Drehung während des Anstreichens durch Festhalten eines Punktes ihrer Oberfläche verhindert wird. Die kleinste quadratische Platte welche König verwendete hatte 8·85 mm Seitenlänge.

Pfeifen ändern ihre Tonhöhe mit der Stärke des Anblasens, Saiten und Membranen sind ganz unfähig sehr hohe Töne hervorzubringen.

Sirenen sind oft zur Erzeugung sehr hoher Töne verwendet worden, es wird aber dabei häufig übersehen, daß die Tonhöhe sich nur dann aus Löcherzahl und Rotationsgeschwindigkeit berechnen läßt, wenn man sicher ist, daß der Wind auch durch jedes Loch hindurchfährt. So gehört z. B. bei  $es = 32368$  Schwingungen und einer Scheibendicke von 1·5 mm schon eine Windgeschwindigkeit von 49·152 m in der Secunde dazu, um nur die Scheibendicke zu durchlaufen, um aber auf der andern Seite der Scheibe noch Impulse hervorzurufen, eine viel größere.

## Optik.

Ueber Reflexion des Lichts an Metallen ist in diesem Jahrbuch schon mehrfach berichtet worden <sup>1)</sup>. Neuerdings hat G. Breithaupt <sup>2)</sup> Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt. Es ist schon Bd. 26 S. 139 d. Jahrb. darauf aufmerksam gemacht, daß die Bestimmung des Haupteinfallswinkels und des Hauptazimuths alle optischen Constanten für eine gewisse Wellenlänge, nämlich den Brechungsindex und den Absorptionscoefficienten zu berechnen gestatten. Um wenigstens einige kurze Erläuterungen dieses ziemlich complicirten Vorgangs zu geben <sup>3)</sup> sei folgendes dargelegt. Fällt ein polarisirter Lichtstrahl auf eine Metallfläche, so ist die Amplitude des von dieser reflectirten Lichtes je nach dem Einfallswinkel und der Lage der Polarisationsebene zur Einfallsebene verschieden. Jedenfalls giebt es keinen Einfallswinkel für alle Lagen der Polarisationsebene, die nicht mit der Einfallsebene zusammenfallen oder zu ihr senkrecht stehen, bei welchen wieder ein geradlinig polarisirter Strahl reflectirt wurde, sondern der Strahl ist elliptisch polarisirt. Das Verhältniß der Schwingungscomponente parallel zur Einfallsebene zu der senkrecht zur Einfallsebene besitzt bei einem bestimmten Einfallswinkel ein (von Null verschiedenes) Minimum. Dieser Einfallswinkel ist der Haupteinfallswinkel. Die beiden Strahlencomponenten besitzen einen Phasenunterschied von  $\frac{3}{4}$ , wenn der Strahl unter dem Haupteinfallswinkel einfällt. Wenn man durch geeignete Mittel diesen Phasenunterschied aufhebt, so erhält man wieder einen geradlinig polarisirten Strahl. Hatte die Polarisationsebene des einfallenden Strahls den Winkel von  $45^\circ$  gegen die Einfallsebene, so hat die des reflectirten einen anderen H und diesen nennt man das Hauptazimuth.

Breithaupt wollte den Vorgang der Metallreflexion hauptsächlich für Gold und Platin untersuchen, er hat aber auch noch andere Metalle in die Untersuchung einbezogen. Er verwandte die Methode von R. E. F. Schmidt.

Wenn zwischen zwei Nicols eine parallel zur Axe geschnittene

1) Bd. 26. S. 139. 1890. Bd. 31. S. 121. 1895. Bd. 33. S. 133. 1897.

2) Wied. Ann. Bd. 68 S. 46. 1899.

3) Genaueres hierüber siehe in Kinde, Lehrb. d. Experim.-Physik. Bd. 1. S. 380. 1896.



Quarzplatte gebracht wird und ihre Axe nicht parallel oder senkrecht zur Polarisationsebene steht, so zeigt das Spectrum eines durch das ganze System geschickten weißen Lichtstrahls Interferenzstreifen, deren Lage von der Dicke der Platte und der Stellung der Nicols zu einander abhängt. Läßt man das Licht nun an einem Metallspiegel Reflexion erleiden, so erleiden die beiden von der Quarzplatte erzeugten Componenten einen Gangunterschied, der vom Einfallswinkel abhängt. Beträgt dieser ein Viertel Wellenlänge, so ist der Einfallswinkel der Haupteinfallswinkel. Compensirt man diesen Phasenunterschied, und mißt jetzt die Lage der Polarisationsebene, so ermittelt man das Hauptazimuth.

Breithaupt ließ also das Licht einer Bogenlampe durch eine Linse auf einen Spalt und einen Polarisator fallen, sodann von einem Metallspiegel reflectiren, durch die Quarzplatte und den Analysator und schließlich durch einen Prismensatz gehen. Als Marke für die Abstände der Interferenzstreifen diente die Natriumlinie. Die Nicols standen parallel. Die Ermittlung des Haupteinfallswinkels gelang gut und genau, die des Hauptazimuths unsicher (ungefähr  $30^\circ$  Fehler).

Die Spiegel wurden ohne Politur dadurch hergestellt, daß man eine Lösung von Gold- oder Platinsalzen in ätherischen Oelen auf den Träger des Spiegels aufstrich und mehrere Stunden stark erhitzte. Die Spiegelträger waren Obsidian, ein zwar ausgezeichnetes aber theures Material, später Spiegelglas.

Zunächst wurde die Methode an einem Stahlspiegel geprüft. Es zeigte sich dabei, daß Abreiben des Spiegels mit Pariser Roth sowohl den Haupteinfallswinkel, als auch das Hauptazimuth verkleinerte.

Von den Goldspiegeln wurden zunächst undurchsichtige — Breithaupt nennt sie massive — untersucht. Sodann wurden durchsichtige Schichten hergestellt, die im durchgehenden Licht eine grüne Farbe zeigten. Sie ergaben gut übereinstimmende Werthe der Winkel. Politur verminderte die Winkel. Die Goldschichten verloren nach monatelangem Liegen die Werthe für die optischen Constanten nicht. Sie fallen aber höher aus, wenn die Spiegel ohne Verwendung von Wismuth hergestellt werden.

Bei Platinspiegeln war eine gute Uebereinstimmung der Winkel nicht zu erzielen. Sie lassen sich nicht so leicht herstellen wie die Goldspiegel und verändern sich sehr leicht beim Liegen,

indem sie sich vom Rande aus mit einem zarten durchsichtigen Häutchen bedecken oder auch einen schneeweißen Ueberzug erhalten.

Bei Spiegeln aus einer Gold-Platinlegirung (durch Mischung der Flüssigkeit, aus denen die Spiegel hergestellt wurden, erhalten) wurden mit abnehmenden Goldgehalte die Hauptazimuthe kleiner.

Bei Messing werden die Winkel nach längerem Stehen kleiner.

Wanner<sup>1)</sup> bemerkte bei Gelegenheit von Untersuchungen über die Strahlung eines Körpers in vollkommen spiegelnden Hohlräumen eine Verbreiterung der Natriumlinien. Als strahlenden Körper benutzte er eine Natriumflamme, die er zwischen zwei versilberte, genau gleiche Hohlspiegel setzte. Die Hohlspiegel waren so aufgestellt, daß sie gegenüberliegende Theile einer Hohlkugel bildeten. Durch eine Oeffnung in dem einen Spiegel wurde beobachtet. Betrachtete man das austretende Licht mit einem Gitterspectroskop, so sah man im Spectrum dritter Ordnung die beiden Natriumlinien verbreitert, so daß sie beinahe ineinander flossen. Ein schwaches continuirliches Spectrum erstreckte sich nach beiden Seiten bis ins Grüne und Rothe. Im Spectrum erster Ordnung waren die grünen Linien sichtbar. Eine ähnliche Wirkung erhielt man, wenn man, statt eine Kugel anzuwenden mehrere Bunsenflammen hintereinanderfegte.

Ueber die Veränderungen, welche Gasspectra durch kleine Verunreinigungen erleiden, hat Lewis<sup>2)</sup> Untersuchungen angestellt. Er untersuchte das Wasserstoffspectrum einmal, wenn es ganz rein war, sodann, wenn es mit etwas Quecksilberdampf beladen war, wenn Sauerstoff und endlich wenn Wasserdampf dabei war. Ebenso wurde das Sauerstoffspectrum rein, und mit Quecksilber und Wasserstoff verunreinigt untersucht.

Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus phosphorsäurehaltigem Wasser entwickelt, mit Pyrogallussäure gewaschen und getrocknet. Ein zwischen der Vacuumröhre und der Pumpe angebrachter Schwefelsäureverschluß verhinderte das Eintreten von Quecksilberdämpfen in den Apparat. Da aber schon die Zimmerluft so viel Quecksilberdampf enthielt, daß vornehmlich die grüne

1) Wieb. Ann. Bd. 68. S. 143. 1899.

2) Ebendas. Bd. 69. S. 398 1899.

Quecksilberlinie sehr hell auftrat, wenn der Apparat vor dem Auspumpen mit Zimmerluft gefüllt gewesen war, so mußte er mehrmals und sehr gründlich mit dem zu untersuchenden Gase gewaschen werden, bis die Quecksilberlinie verschwand. Ferner konnte ein Kölbchen mit Quecksilber nach Belieben mit dem Apparat verbunden werden, aus einem ebenfalls durch einen Hahn vom Geißlerrohr getrennten Kölbchen mit übermangansaurem Kali konnte Sauerstoff entwickelt werden. Das Fett der Föhne lieferte allerdings stets die Kohlenoxydbanden. Das Entladungsröhr besaß äußere Elektroden und wurde durch ein kleines Inductorium mit Wehnelt-Unterbrecher und städtischem Strom getrieben. Die Messungen wurden mit einem Glan'schen Spectralphotometer ausgeführt. Als Vergleich diente eine hinter gelbem Papier aufgestellte Glühlampe.

Daß die minimalsten Verunreinigungen das Spectrum sehr erheblich beeinflussen können, ist schon erwähnt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Verunreinigungen chemisch activ sind oder nicht.

Führt man sehr kleine Mengen Quecksilberdampf zu Wasserstoff, so tritt sofort die grüne Quecksilberlinie auf. Bei den angewandten Versuchsbedingungen verschwindet die grüne Linie erst bei Abkühlung des Quecksilberreservoirs auf  $-20^{\circ}$ . Der Quecksilberdampf hat bei dieser Temperatur einen Sättigungsdruck von nur noch 0.000016 mm.

Bei gewöhnlicher Temperatur und Wasserstoffdrucken oberhalb 10 cm bleibt die grüne Linie schwach sichtbar, solange ein, wenn auch schwaches zusammengesetztes Wasserstoffspectrum sich zeigt. Die Emission des mit Wasserstoff gemischten Quecksilberdampfes unter einem gegebenen Wasserstoffdruck ergab sich annähernd proportional der Dichte des Quecksilberdampfes. Die gelbe und die blaue Linie erschienen nur bei Temperaturen über  $10^{\circ}$ .

Geringe Mengen Quecksilberdampf dem Wasserstoff beige-mischt, vermindern die Helligkeit des elementaren wie des zusammengesetzten Spectrums um ein Bedeutendes. Unterhalb 6 mm Wasserstoffdruck scheinen die relativen Helligkeiten des Wasserstoff- und des Quecksilberspectrums relativ größer. Werden reinem Wasserstoff 4% Quecksilberdampf beige-mischt, oder, was dasselbe ist, kommt auf 2500 Wasserstoffmoleküle 1 Molekül Quecksilber, so wird die Helligkeit des Wasserstoffspectrums auf weniger als die Hälfte herabgesetzt.

In Röhren mit äußeren Elektroden wurde bei Anlegung des benutzten Inductoriums (5 cm Schlagweite) die Emission des Wasserstoffs am stärksten bei 3 mm Druck gefunden. Bei Röhren mit innern Elektroden tritt unter sonst gleichen Bedingungen das Maximum erst bei Drucken unterhalb 0.6 mm ein. Die Lage dieses Maximums hängt wahrscheinlich außer von der Stromstärke auch noch von der Gestalt der Röhre ab.

Zuführung von geringen Mengen Sauerstoff zu Wasserstoff bewirkt beträchtliche Veränderungen in der Intensität des Wasserstoffspectrums. Bei Wasserstoffdrucken unter 1.5 mm nimmt die Emission zu. Bei höheren Drucken nimmt sie ab. Bei wachsendem Sauerstoffgehalt tritt Verschiebung der Wasserstoffemission nach niedrigeren Drucken ein.

Wasserdampf bewirkt dem Sauerstoff ganz analoge Veränderungen. Wahrscheinlich wird Wasserdampf gebildet, wenn Entladungen ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff durchsetzen.

Das sogenannte „zusammengesetzte“ Spectrum gehört thatsächlich dem Wasserstoff an und nicht irgend welchen Verunreinigungen, wie öfters behauptet wurde.

Ueber den Vorgang der sich in der Daguerreplatte bei der Aufnahme abspielt, liegen zwei Arbeiten vor, die eine von Otto Wiener<sup>1)</sup>, die andere von H. Schall<sup>2)</sup>, einem Schüler von ihm. Der erste weist nach, daß bereits bei der Daguerreplatte stehende Lichtwellen ihre Rolle spielen. Daguerre selbst giebt an, daß man die Silberplatte so lange jodiren muß, bis sich die Oberfläche des Silbers mit einer schönen goldgelben Schicht bedeckt hat. Diese goldgelbe Schicht ist sehr charakteristisch und giebt ein sehr sicheres Maas für die allein günstige Stärke der Jodirung. Ist die Farbe noch nicht goldgelb genug oder bereits violett, so ist die Empfindlichkeit der Platte zu gering und man erhält keine guten Bilder. Demnach scheint bei wachsender Jodsilberschicht die Empfindlichkeit periodisch zu wechseln. Um dies zu prüfen, wurde ein Jodsilberdoppelteil dadurch hergestellt, daß man die Silberplatte während der Jodirung auf eine Glasröhre legte. Von der Berührungslinie an nimmt dann die Dicke der Jodsilberschicht zu und liefert Interferenzstreifen. Läßt man

1) Wied. Ann. Bd. 68. S. 145. 1899.

2) Ebenbas. 68. S. 149. 1899.

nun das Spectrum einer Bogenlampe so auf die Platte fallen, daß die Linien des Spectrums senkrecht zur Reilschneide stehen, so erhält man nach Entwicklung von Quecksilberdämpfen und Fixiren mit unterschwefligsaurem Natron Streifen, die zur Reilschneide parallel sind. Wiener beobachtete bis zu drei solchen Streifen. Demnach schwankt die Lichtempfindlichkeit thatsächlich mit der Schichtdicke periodisch und hat drei Maxima der Empfindlichkeit. Um die Lage dieser Streifen festzustellen, wurde eine Platte senkrecht zur Reilschneide durchgeschnitten und nur die eine Hälfte belichtet. Legte man die Platten wieder zusammen und betrachtete die unbelichtete durch ein blaues Glas, so erschienen die Streifen der unbelichteten Platte an derselben Stelle wie die im blauen Theile des Spectrums entwickelten Streifen. Das Goldgelb ist aber dem Blau complementär. Die Angaben Daguerres stimmen sonach mit dieser Erfahrung. Also liegen die Maxima der Lichtempfindlichkeit an den Stellen, wo die an der vorderen und hinteren Grenze zurückgeworfenen Wellen beim Austritt in die Luft entgegengesetzte Phase haben. Die elektrische Kraft der Lichtwelle erleidet aber bei der Reflexion an Jodsilber in Luft eine Phasenänderung von einer halben Wellenlänge. Folglich können diese Strahlen hier bei Bildung von stehenden Wellen nicht in Betracht kommen, sondern die an der hinteren Jodsilbergrenze zurückgeworfene und die ankommende Welle müssen in der Oberfläche gleiche Schwingungsphase haben, oder dort liegen für die elektrische Kraft die Bäuche der stehenden Wellen.

Nun hatte aber Wiener die Uebereinstimmung der Interferenzstreifen in der unbelichteten Platte und der Entwicklungstreifen der belichteten nur ungefähr constatirt. Auch mußte noch entschieden werden, ob nicht Interferenzen gewöhnlicher Art im durchgehenden Lichte, die ihre Maxima an denselben Stellen, wie die stehenden Lichtwellen haben, die Ursache der wechselnden Empfindlichkeit der Platte seien. Wenn endlich gefunden wurde, daß wirklich stehende Wellen die Ursache für die wechselnde Empfindlichkeit der Platte seien, so mußte der merkwürdige Umstand erklärt werden, daß gerade die Lichtintensität in der oberen Grenzfläche der Schicht für die Empfindlichkeit maassgebend ist, während doch erst die Silberunterlage die hohe Empfindlichkeit der Daguerreplatte bedingt.

Dies war das Thema welches Schall bearbeitete. Er

wiederholte zunächst mit Erfolg den Wiener'schen Versuch. Die Platten waren nach dem Verfahren von Kundt mit eingebrannten Platinspiegel versehene Glasplatten, welche dann galvanisch versilbert wurden. Nach der Exposition zeigten sie die der Keilante parallelen dunkeln Streifen bis ins Blaugrün hinein (der Theil von Grün bis zum Roth wirkt nicht auf Jodsilber), im Violett war eine allgemeine Schwärzung zu bemerken. Setzte man die belichtete Plattenhälfte wieder mit der unbelichteten zusammen, so ergab sich eine genaue Uebereinstimmung der Entwicklungstreifen mit den Interferenzstreifen, sobald die Plattenhälften wirklich in genau derselben Stellung zu einander waren wie vorher. Daß diese Uebereinstimmung keine zufällige war, zeigte sich daran, daß die Entwicklungstreifen dort fehlten, wo Interferenzstreifen nicht auftreten können. Da nur das Violett noch in Betracht kommt, so könnte man dort welche vermuthen. Aber für alle Wellenlängen unter  $430\ \mu\mu$  ist die Absorption des Jodsilbers so stark, daß das an der Rückseite reflectirte Licht nicht mehr bis an die Oberfläche zurückkommt. Dort entstehen also keine Interferenzstreifen, aber ebensowenig Entwicklungstreifen, da die Platte dort vollkommen und in ihrer ganzen Ausdehnung geschwärzt wird. Um nun einfarbiges Licht zu verwenden, filtrirte Schall das Licht durch Kupferoxydammoniak und nahm die violetten Strahlen von der Linie  $G = 430.7\ \mu\mu$  nach kleineren Wellenlängen zu weg. Auf diese Weise erhielt Schall noch den 5. Streifen. Schall photographirte die wieder zusammengesetzten, zur Hälfte entwickelten, zur andern unveränderten Platten in diesem blauen filtrirten Licht und erhielt so auch objectiv den Beweis der Uebereinstimmung der Streifen.

Nun hat Wiener<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß die Lichtschwingung der elektrischen Componente entspricht oder mit andern Worten, daß im Lichte die elektrische Componente photographisch wirkt, und daß diese bei Reflexion am dichteren Medium eine Phasenverschiebung von einer halben Welle beträgt, bei Reflexion am dünneren dagegen keine Phasenverschiebung. Ferner ist Jodsilber optisch dichter als Luft und Silber. Demnach können Interferenzstreifen nur dort entstehen, wo das Jodsilber die Dicke einer halben Wellenlänge hat, weil das Licht an der vorderen Grenze

1) S. dies. Jahrb. Bd. 27. S. 172 ff. 1891.

der Jodsilberschicht mit Phasenverlust von einer halben Wellenlänge, an der hinteren ohne denselben reflectirt wird. Dort wird aber, weil wir es ja mit Reflexion am freien Ende zu thun haben, der von der hinteren Grenze der Jodsilberschicht reflectirte und der einfallende Strahl einen Schwingungsbauch in der stehenden Welle ergeben müssen. Denn die beiden Strahlen haben ja einen Gangunterschied von einer ganzen Welle also gleiche Phase. Außerdem wird der reflectirte Strahl an der vorderen Grenze der Jodsilberschicht wieder und zwar jetzt ohne Phasenverlust reflectirt, also den einfallenden Strahl durch Superposition verstärken. Die Stellen also, an denen dunkle Interferenzstreifen entstehen, sind dadurch ausgezeichnet, daß einerseits durch gewöhnliche Interferenz eine besonders große Intensität des von der vorderen Grenze der Jodsilberschicht nach hinten gehenden Lichts, also überhaupt der mittleren Lichtstärke zu Stande kommt, andererseits Bäuche der stehenden Wellen in der Oberfläche der Jodsilberschicht liegen. Diese Darstellung entspricht zwar nicht ganz dem Sachverhalt, möge aber ihrer Einfachheit wegen und für den vorliegenden Zweck genügen <sup>1)</sup>.

Bestimmt man die optischen Constanten des Jodsilbers — Brechungsindex und Reflexionsvermögen sind bekannt durch Untersuchungen von Drude und Wernicke, der Absorptionscoefficient wurde photometrisch ermittelt — so berechnet sich das Verhältniß der Lichtstärken an den Stellen maximaler und minimaler Intensität zu 3.6 : 1, wenn man nur die erste Ursache, d. h. die Verstärkung des einfallenden Lichts durch das zweimal reflectirte in Betracht zieht. Ein Versuch, bei welchem eine Jodsilberplatte zu einem Theil 3.6 mal so lange beleuchtet wurde als zu einem andern, ergab aber eine viel geringere Schwärzung als sie bei dem Streifen auftrat. Demnach fehlt noch die Aufklärung dieses Unterschiedes. Berücksichtigt man nun nur die Verhältnisse in den stehenden Wellen, so ergiebt sich die Lichtstärke in den Bäuchen etwa 150 bis 200 mal so groß als in den Knoten. Man muß also zur Erklärung der Entwicklungstreifen in erster Linie das Auftreten der Bäuche in der Oberfläche heranziehen.

Nun fragt sich, ob an jeder Stelle, wo ein Bauch vorhanden

---

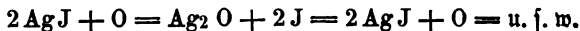
1) Vgl. hierzu die Untersuchungen von Wernicke, über welche in dies. Jahrb. Bd. 31. S. 121 ff. 1895 berichtet ist.

ist, auch im Innern der Jodsilberschicht diese hervorragende Entwicklungsfähigkeit sich zeigt, oder ob diese Eigenschaft nur an die Oberfläche geknüpft ist. Es wurde zu diesem Zwecke die Schicht vor dem Entwickeln mechanisch abgerieben. War jede Stelle, wo ein Bauch entsteht entwicklungsfähiger als die andern, so mußten dadurch die Entwicklungstreifen verschoben werden. Das Abreiben geschah mit weichem Leder und Polirroth. Es wurde wieder mit blauem Licht bestrahlt und die Platte photographirt. Jedoch veränderte das mechanische Abreiben die Schicht so, daß sie sehr viel an Entwicklungsfähigkeit verlor und es sehr schwierig wurde Streifen zu erhalten. Es wurde stets ein schmaler Streifen senkrecht zur Keilante, also auch zu den Entwicklungstreifen abgerieben. Die Silberplatte wurde photographirt (Bild I) dann zwei Stunden lang mit blauem Lichte bestrahlt. Dann wurde ein Streifen abgerieben und die Platte wieder photographirt (Bild II), endlich entwickelt, fixirt und nochmals photographirt (Bild III). Es zeigten sich nun die Interferenzstreifen des Bildes II an den abgeriebenen Stellen verschoben, die Entwicklungstreifen auf Bild III zeigten sich aber an derselben Stelle wie die Interferenzstreifen auf Bild I. Es ist also im Innern nicht eine der localen Lichtintensität entsprechende Entwicklungsfähigkeit vorhanden, sondern es müssen sich in der Oberfläche der Jodsilberschicht Vorgänge abspielen, durch welche die Entwicklungsfähigkeit beeinflusst wird.

Um diese merkwürdige Erscheinung zu erklären, wurde die Veränderung des Jodsilbers im Lichte eingehender studirt. Eine Silberschicht auf Glas wurde so lange Joddämpfen ausgesetzt, bis alles Silber in Jodsilber verwandelt war. Ueberschuß von Jod wurde vermieden. Die Schicht ist dann gelblich und völlig klar, wird aber bei intensiver Belichtung bald getrübt. Zunächst wurde geprüft, ob diese Trübung etwa dem Umstande zuzuschreiben sei, daß durch Belichtung Jod in die Luft austritt, wodurch das Volum der ganzen Masse verkleinert wird und Hohlräume entstehen konnten. Bedeckte man einen Theil der Jodsilberschicht während der Belichtung mit einer durchsichtigen, für Jod undurchbringlichen Substanz, wie Collobium, Lack, Kaliumwasserglas, Glas, so ging die Trübung dort wesentlich langsamer vor sich, als an den unbedeckten Stellen. Aber eine der Jodsicht gegenüberstehende Silberschicht erfuhr bei Belichtung des Jod-



silbers (von der Glasseite her) keine Veränderung. Anwesenheit von Joddampf während der Belichtung beschleunigte sogar die Trübung in sehr hohem Grade. Demnach war Jodaustritt nicht die Ursache der Trübung. Es konnte also nur noch der Schutz gegen Luftzutritt sein, der bei Bedeckung des Jodsilbers die Trübung verhinderte. Als man Platten in Luft und in Wasserstoff oder Stickstoff stellte, zeigte sich in der That das Jodsilber in absolut reinem Wasserstoff oder Stickstoff vollkommen unveränderlich. Demnach schien der Sauerstoff die Ursache der Trübung zu sein. Es konnte auch durch Beobachtung von Interferenzstreifen in einer zwischen Jodsilber und Glas eingeschlossenen Luftschicht ein Dickerwerden der Jodsilberschicht bei Beleuchtung nachgewiesen werden. Aber es trübte sich die Platte auch sehr rasch, wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre in Gegenwart von Joddämpfen belichtet wurde. Auch konnte nachgewiesen werden, daß durch Belichtung keine der in Frage kommenden Sauerstoffverbindungen in der Platte entstanden war. Schließlich konnte nachgewiesen werden, daß die Trübung durch reines, mechanisch fein vertheiltes Jodsilber gebildet wurde. Schall denkt sich den Vorgang so, daß Sauerstoff, bezw. Jod katalytisch wirken, also einen Zwischenzustand herstellen. Das Licht dissociirt das Jodsilber, bei Gegenwart von Sauerstoff bildet sich z. B.  $\text{Ag}_2\text{O}$ , welches nicht lichtbeständig ist, also wieder zerfallen muß, so daß sich wieder Jodsilber bildet, dieses zerfällt sich wieder und es bildet sich wieder Silberoxyd u. s. w. Demnach würde folgende Gleichung den Proceß etwa darstellen:



Bei dieser fortwährenden Umlagerung der Atome wird sich die Schicht lockern und trüben. Jod muß seiner größeren Verwandtschaft wegen noch kräftiger wirken.

Besitzt die Platte eine Silberunterlage, so wird diese jodirt, wenn die Platte exponirt wird. Eine sehr dünn hergestellte feilförmige Silberplatte zeigt auf der Schichtseite sehr schöne Interferenzstreifen der Jodsilberschicht, auf der Glasseite lebhaften Metallglanz und schöne Spiegelung. Nach der Belichtung hat die Platte an den belichteten Stellen gerade umgekehrt auf der Vorderseite Metallglanz und auf der Rückseite Interferenzfarben. Auch hier verzögert Bedeckung mit Schellack u. s. w. den Vorgang

wesentlich. Auch hier wirkt der Sauerstoff mit und zwar katalytisch, wie am Fehlen von  $\text{Ag}_2\text{O}$  nachgewiesen werden konnte. Im Licht zerfällt das Jodsilber im Beisein von Sauerstoff, es bildet sich Silberoxyd, das freitwerdende Jod wandert nach hinten mit dem Licht und jobirt das dort befindliche metallische Silber. Da hinten kein Sauerstoff mehr ist, dissociirt es zwar, ohne jedoch zu zerfallen. Das Silberoxyd, das sich vorn gebildet hat, zerfällt im Licht in Silber und Sauerstoff. Die belichtete Schicht besteht nun keinesfalls aus cohärentem Silber, wie schon ihr Aussehen zeigt; sie leitet auch den elektrischen Strom nicht, sondern man hat es hier mit molekularem Silber zu thun. Aus der Lage der Interferenzstreifen vorn vor der Belichtung und hinten nach der Belichtung ergab sich, daß die Dicke der hinten gebildeten Jodsilberschicht dieselbe ist, wie die der vorn verschwundenen. Sprengte man mit Gelatine eine belichtete Jodsilberschicht vom Glase ab und setzte sie nun von der bisherigen Rückseite, die jetzt aber ja die freie Vorderseite war, dem Lichte aus, so verschwanden die dort aufgetretenen Interferenzfarben wieder, um an der Berührungsfläche mit der Gelatine zum Vorschein zu kommen. Die mit Luft in Berührung befindliche Seite zeigte wieder Metallglanz.

Auch die Wanderung des Jod nach den Stellen geringster Lichtintensität ließ sich experimentell verfolgen. Zwischen zwei mit eingebrannten Platinspiegeln versehene Glasplatten wurde Jodsilber gebracht und das Ganze im Muffelofen erhitzt, bis das Jodsilber flüssig wurde und langsam abgekühlt. Jede Glasplatte ragte etwas über die andere vor, so daß man die Platinspiegel mit Klemmen versehen und zwischen sie ein Galvanometer einschalten konnte. Bei Belichtung zeigte sich im Jodsilber ein dem Licht entgegenfließender positiver Strom, welcher umkehrte, sobald man von der entgegengesetzten Seite her beleuchtete. Die Belichtung erzeugt also eine neue elektromotorische Kraft. Da der Elektrizitätstransport im wesentlichen von Jod bewirkt wird, so folgt, daß bei diesem Versuch Jod stets mit dem Licht wandert. Wie sich die elektrischen Vorgänge hierbei abspielen, ob die Jodionen geladen oder nicht geladen sind und welche elektrischen Ladungen erfolgen, hat Schall nicht untersucht.

Bekanntlich zeigen Lippmann'sche Farbenphotographien verschiedene Farben, je nachdem man sie von der Schichtseite oder von der Glasseite betrachtet. Die Versuche, diese

Erscheinung zu erklären<sup>1)</sup> sind nicht befriedigend, denn es ist dabei, wie Otto Wiener<sup>2)</sup> jetzt nachweist, ein wichtiger Umstand übersehen worden. Dieser Umstand ist die Reflexion an der Oberfläche der Schicht. Messlin hat den Einfluß dieser Oberflächenreflexion direct geleugnet. Nun hat aber das von der Oberfläche und das in der Tiefe reflectirte Licht verschiedene Phase, es muß also Interferenz zwischen dieser „Oberflächenwelle“ und der Tiefenwelle eintreten, wodurch natürlich die Richtigkeit der Farbwiedergabe gestört wird. Daß diese Störung da ist sieht man, wenn man die Oberflächenreflexion beseitigt, z. B. dadurch, daß man die Platte in eine Flüssigkeit von gleichem Brechungs-exponenten mit der Schicht eintaucht, etwa in Benzol. Es treten dann die richtigen Farben auf.

Die Reflexionsebene beim Pippmann'schen Verfahren braucht kein Knoten der stehenden Wellen zu sein. Dies trifft nur zu, wenn bei der Aufnahme die Reflexion an Glas erfolgt, dann ist, weil Glas optisch dichter ist als Gelatine, die Phasendifferenz  $\frac{1}{2}\lambda$ . Erfolgt aber die Reflexion, wie bei Pippmann in Gelatine an Quecksilber, so hat die Phasendifferenz einen andern Werth, der zudem gegen Spuren von Verunreinigungen der Grenzfläche sehr empfindlich ist. Nach Wallbott<sup>3)</sup> verursacht die Reflexion an Quecksilber in Gelatine eine Phasenbeschleunigung von 0.405 bis 0.411 Wellenlängen zwischen  $\lambda = 625 \mu\mu$  und  $475 \mu\mu$ , wenn die Gelatine ganz rein und im Exsiccator getrocknet ist; ist sie in Luft getrocknet, so nimmt die Phasenbeschleunigung für dieselben Wellenlängen von 0.476 bis 0.993 Wellenlängen stetig ab. Die erste Bauchebene hat dann den halben Abstand der Wellenlänge, welche wirksam war, von der reflectirenden Schicht.

Um die Bäuche bildet sich symmetrisch zur Bauchebene in endlicher Dicke ein photographischer Niederschlag, der „Elementarspiegel“. Es fragt sich, welche Phasenänderung — verglichen mit der Phase des einfallenden Lichts in der Bauchebene, also der Symmetrieebene des Elementarspiegels — bei der Reflexion am Elementarspiegel eintritt. Ueber diese kann man zwei Annahmen

1) G. bief. Jahrb. Bd. 27. S. 181. 1891. Bd. 29. S. 160. 1893. Bd. 32. S. 135. 1896. 2) Wied. Ann. Bd. 69. S. 488. 1899.

3) Wied. Ann. Bd. 68. S. 471. 1899.

machen. Annahme I: Die Reflexionen werden im wesentlichen nur durch die Verschiedenheiten der Brechungs-exponenten in der Schicht veranlaßt. In diesem Falle beträgt die Phasenänderung am Elementarspiegel  $\frac{\lambda}{4}$ . Annahme II. (Lippmann): Die

Reflexionen erfolgen durch „moléculaires réfléchissantes disséminées.“ Dieser Niederschlag kann auch aus sehr dünnen Blättchen von beliebig großer Oberfläche, reinen Silbers (metallischen oder molekularen) oder einer Silberverbindung bestehen. Jedenfalls müssen für den Niederschlag die Gesetze der Metallreflexion gelten.

Die erste Annahme hat Schütt<sup>1)</sup> seinen Untersuchungen zu Grunde gelegt, aber dabei noch Voraussetzungen gemacht, die nicht zutreffen. Er ging von Schichten aus, die in  $\frac{1}{4}$  Wellenlänge übereinander lagern und die abwechselnd zwei verschiedene, aber sonst constante Brechungs-exponenten besitzen. Er sowohl wie Neuhaus<sup>2)</sup> glaubten Körner bis zu 0·0015 oder 0·0013 mm Durchmesser nachzuweisen. Wiener hat nun die Originalcopien der Neuhaus'schen Aufnahmen nochmals untersucht und kein Korn in den Querschnitten gefunden, so daß man es in diesen Schichten aller Wahrscheinlichkeit nach mit Blättchen zu thun hat, deren Dike sicher unter der Lichtwellenlänge bleibt. Der Farbe des Niederschlags in der Durchsicht nach zu urtheilen, besteht dieser Niederschlag aus sogenanntem „molekularem Silber“<sup>3)</sup>. Dieses hat ganz andere optische Constanten als cohärentes Silber. Molekulares Silber: Brechungsindex  $n = 4$ , Absorptionsindex  $k = 0·705$ ; Cohärentes Silber:  $n = 0·181$ ,  $k = 20·3$ . Die Constanten von Silberoxyd sind denen des molekularen Silbers sehr ähnlich. Ferner hat Wiener nachgewiesen, daß eine Silberschicht von nur  $0·13 \mu\mu$  eben noch Reflexionsvermögen zeigt. Nimmt man an, daß die Hälfte des in der Schicht vorhandenen Silbers bei der Entwicklung niedergeschlagen wird, so ergibt sich als Schichtdike  $1·4 \mu\mu$ . Damit fiel also die Meinung Schütt's, daß die Silberschichten kein Licht reflectiren, und es würde sich ergeben, daß die Annahme II größere Wahrscheinlichkeit hat.

1) S. dies. Jahrb. Bd. 32. S. 138. 1896.

2) Ebendas. Bd. 35. S. 122. 1899.

3) Ebendas. Bd. 31. S. 127 ff. 1895.

Außerdem liefert Wiener den Nachweis, daß die Annahme I bei fehlender Absorption Phasenverzögerungen von annähernd ein Viertel Wellenlänge mit Neigung zu etwas größeren Verzögerungen, Annahme II aber bei einer der metallischen nahekommenenden Absorption Phasenverzögerung von annähernd einer halben Wellenlänge mit Neigung zu etwas kleineren Verzögerungen bedingt.

Ferner zeigt er, daß, selbst unter normalen Versuchsbedingungen, die Oberflächenwelle in ihrer Phase nicht mit der von der ersten Elementarschicht zurückgeworfenen Welle übereinstimmt für die Farbe, mit der die Platte belichtet wurde.

Wenn man eine Lippmann'sche Farbenphotographie von der Glasseite aus ansieht, so sieht man das Spectrum von einer Reihe heller und dunkler Streifen durchsetzt. Das Spectrum macht den Eindruck als wäre es auf ein dünnes Bättchen entworfen, und im reflectirten Lichte angesehen; das Bättchen müßte dann ungleichmäßige Dicke haben. Das würde auch zu dem Aussehen der Streifen in den Neuhauß'schen Querschnitten passen, die ja gewellt erschienen. Außerdem könnten sie nur durch Reflexion am inneren und am äußeren Ende der Schicht zu Stande kommen, das Innere der Schicht müßte von Elementarspiegeln also frei sein, und diese müßten nur am äußern, an die Luft anstoßenden, Ende der Gelatineschicht liegen. Auch dieses stimmt mit den Beobachtungen von Neuhauß <sup>1)</sup>. Trotzdem ist die Erklärung falsch. Einmal sind die Farben des Lippmann'schen Spectrums dazu nicht homogen genug. Sodann läßt sich zeigen, daß die Elementarspiegel wirklich die ganze Schicht durchsetzen. Das folgt aus Wiener's Versuchen, mit denen er zuerst stehende Wellen nachwies. Endlich kann man fast die ganze Gelatineschicht mit Polierroth abreiben, ohne daß die Streifen verschwinden. Die richtige Erklärung ist die, daß die Elementarspiegel die anliegende Glasfläche schneiden, und zwar um so eher, je besser die Gelatineschicht planparallel ist. Das Spectrum reiche z. B. von 760 bis 380  $\mu$ . Dann liegt im Violett die doppelte Zahl von Elementarspiegeln wie im Roth. Die Schichten verlaufen so, daß an der äußeren Seite der Gelatineschicht, die während der Aufnahme mit dem Quecksilber in Berührung war, ein Elementar-

1) S. dies. Jahrb. Bd. 35. S. 122. 1899.

spiegel parallel der Oberfläche liegt, da ja an der Berührungsfläche Gelatine-Quecksilber für alle Wellenlängen derselbe Phasenverlust eintritt. Die übrigen Elementarspiegel liegen immer schiefer gegen die Glasfläche, wie die vorhergehenden, weil ihr Zwischenraum im Roth gerade doppelt so groß ist, wie im Violett. Allgemein gilt, daß die Grenzfläche am Glas von so viel Elementarspiegeln geschnitten werden muß, als im Roth vorhanden sind. Die von der Grenze Glas-Gelatine zurückgeworfene Welle muß nun mit der aus der Tiefe kommenden Gesamtwelle zur Interferenz gelangen. Zwischen zwei Schnittstellen der Elementarspiegel mit der Glasfläche sind nun alle möglichen Unterschiede der Phase gegen die Oberflächenwelle vorhanden, es müssen also ebenso viel dunkle Streifen als Schnittstellen der Elementarspiegel mit der Glasfläche vorhanden sein. Außerdem müssen die Minima für verschiedene Farben an verschiedenen Stellen liegen. Thatsächlich sind die Streifen auch mit farbigen Säumen umgeben, die nicht zum Spectralbereich der betreffenden Farbe gehören. Beleuchtet man mit gelben und dann mit blauem Licht, so liegen die Streifen an verschiedenen Stellen. Ist die Schicht nicht genau planparallel, so wird man mindestens so viel Elementarspiegel haben, als man Streifen auf der Glasseite zählt. Daß man von der Schichtseite die Streifen nicht sieht, beweist, daß das von der Glasseite zurückgeworfene Licht keine merkliche Stärke mehr besitzt.

Solche Streifen zählte Wiener zwischen Orange und Anfang des Blau 12 bis 18. Das wäre das äußerste Minimum der Elementarspiegel im Blau. Durch hier nicht näher zu beschreibende Versuche ergab sich, daß bei diesen beiden Photographien sich ungefähr 9 bis 13 Elementarspiegel an der Farbenwiedergabe betheiligen.

Wiener stellt nun eine Theorie auf unter Annahme I und unter Annahme II und beweist, daß aus Annahme II folgt, daß man bei spectraler Untersuchung des von der Lippmann'schen Photographie reflectirten Lichtes immer nur einen dunklen Streifen sieht. Dies ist aber schon von Meslin beobachtet worden. Auch sonst stimmt die Theorie unter Annahme II mit der Wirklichkeit.

Daß die Oberflächenreflexion die einzige Schuld an der mangelhaften Wiedergabe der Farbe trägt, indem sie, wie die

Theorie und die Erfahrung übereinstimmend nachweisen, den Schwerpunkt der wiedergegebenen Farbe gegenüber der Belichtungsfarbe nach Roth zu verschiebt, beweist der Umstand, daß die Farben rein und glänzend erscheinen, wenn man die Oberflächenreflexion beseitigt. Dies kann auf drei Wegen geschehen.

1. Die Oberflächenreflexion wird überhaupt vernichtet. Dies geschieht durch Eintauchen der Platte in eine Flüssigkeit, die annähernd den gleichen Brechungscoefficienten hat wie die Schicht. Eine solche Flüssigkeit ist z. B. Benzol, wie schon oben erwähnt. Läßt man den einen Theil der Platte aus der Flüssigkeit herausragen, so zeigen sich in diesem Theil die Farben gegen den eintauchenden Theil verschoben und zwar so, daß sie dort — abgesehen vom rothen Ende — gegen den eintauchenden Theil größere Wellenlänge haben. Dasselbe erreicht man durch einen schwachen Glaskeil der mit Canadabalsam aufgekittet ist.

2. Man läßt die Oberflächenwelle nicht zu merklicher Interferenz mit der Tiefenwelle kommen. Man kittet nämlich eine Planplatte parallel zur photographischen Schicht auf. Dann deckt sich das von der Oberfläche der Platte reflectirte Licht gleichmäßig über die aus der Tiefe stammenden Farben. Der große Gangunterschied schließt dann eine störende Interferenz aus. Dazu genügt eine dicke Schicht Lack, Collobium, Celloidin u. s. w. Die aufgetragene Schicht braucht nur so groß zu sein, daß sie für sich ein Weiß ausreichend hoher Ordnung erzeugen würde.

3. Man verändert nach Fertigstellung der Platte den Abstand der Oberfläche vom ersten Elementarspiegel in solchen Betrage, daß die von ihnen reflectirten Wellen gleiche Phasen erhalten. Man gießt z. B. Celloidin in der Dicke auf, daß der Gangunterschied zwischen der Oberfläche und dem ersten Elementarspiegel zu einer ganzen Wellenlänge ergänzt wird. Dies muß tropfenweise geschehen und ist natürlich ziemlich schwierig. Indessen ist es Wiener in einem Falle geglückt. Auch kann man die Oberfläche mechanisch abreiben. Dies hat schon Neuhaus mit Erfolg versucht. Endlich kann man die Oberfläche durch photographische Abschwächer verändern und theilweise zerstören.

Haben schon die Zeiß'schen Doppelfernrohre berechtigtes Aufsehen gemacht und sind sie schon weit verbreitet, so ist der vor kurzem in den Handel gebrachte stereoskopische Entfer-

nungsmesser<sup>1)</sup> derselben Firma als ein ganz besonders großer Fortschritt auf optischem Gebiete anzusehen. Das Prinzip sei hier kurz erläutert. Das Zeiß'sche Doppelfernrohr erzielt dadurch eine besonders große plastische Wirkung, daß die Objective einen Abstand von einander besitzen, der den der Augen weit übertrifft. Durch viermalige Totalreflexion an Prismen werden die Bilder wieder aufrecht gestellt und in Augenabstand von einander gebracht, sodaß man das Object erstens vergrößert und zweitens mit beiden, aber gleichsam in größerer Entfernung von einander gerückten Augen sieht. Man sagt einmal, man sehe das Object mit den Augen eines Riesen. Daß die Umkehrung nicht durch eine Converglinse wie beim Galiläischen Fernrohr und nicht durch ein terrestrisches Ocular erfolgt, hat eine viel höhere Lichtstärke zur Folge. Denkt man sich wie in der Landschaft eine zickzackförmig angeordnete, etwas ansteigende Kilometerkala liegen, so wird sich diese in der Bildebene des rechten, wie des linken Fernrohrs abbilden und dort zwei von einander nach der Art der beiden Bilder einer stereoskopischen Photographie abweichende Bilder ergeben. Diese Bilder werden nun nach ihren geometrischen Dimensionen berechnet und gezeichnet, photographisch in dem richtigen Verhältniß verkleinert, und in die Bildfeldebene der Objective gebracht. Beim Hindurchsehen erscheint dann die Skala als Raumbild in der Landschaft liegend und man kann leicht den Gegenstand, dessen Entfernung man messen will, in die Skala bringen, so daß man ohne Weiteres an dieser seine Entfernung ablesen kann. Die Fernrohre werden in drei verschiedenen Größen ausgeführt. Das kleinste Modell besitzt einen Objectivabstand von 50 cm, hat eine 8fache Vergrößerung und wiegt 3 kg. Es gestattet von 75 m bis zu 3000 m die Entfernung zu messen. Das zweite Modell hat 14fache Vergrößerung und 87 cm Objectivabstand, wiegt 8 kg und mißt Entfernungen von 300—5000 m. Das dritte Modell mit 23facher Vergrößerung und 144 cm Objectivabstand wiegt 13.5 kg und mißt Entfernungen von 700—10000 m. Die Fehler mit denen diese Messungen erfolgen, ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

1) Pulfrich, über den optischen Entfernungsmesser. Vortrag gehalten auf der Naturforscherversammlung in München. Physikal. Zeitschr. 1899. Nr. 9. 25. Nov.



Entfernung.	Modell I.	Modell II.	Modell III
500 m	9 m	3 m	—
1000	35	12	5 m
2000	141	50	18
4000	564	200	70
8000	—	800	280

Modell I wird in freier Hand gehalten, die andern beiden Modelle werden auf Stativ geschnitten. Um das Fernrohr auch bei Nacht z. B. zur Messung der Entfernung von Leuchtthürmen verwenden zu können, kann man vor die Objective in der Mitte durchbrochene weiße Schirme unter  $45^\circ$  zur Schichtung anbringen, und durch eine vor die Mitte des Apparats gehaltene Lichtquelle beleuchten. In dem gleichmäßig hellen Gesichtsfeld erscheint dann der zu messende Lichtpunkt als ein körperliches frei in der Luft schwebendes Object. Gegen Verbiegung, Temperatureinflüsse, Wind ist das Instrument dadurch geschützt, daß die Fernrohre in Umhüllungsrohre eingeschlossen sind, die ohne Berührung mit den Fernrohren an dem Mittelstück befestigt, außen mit Leder und an den Enden mit Filzpolstern überzogen sind. Jedes Ocular kann für sich eingestellt werden, und die Entfernung der Oculare ist veränderlich, so daß man sie dem Augenabstand anpassen kann. Die Genauigkeit der Einstellung ist unabhängig von der Art und dem Aussehen der anvisirten Objecte. Natürlich ist aber die Fähigkeit des Beobachters, binocular zu sehen, von großem Einfluß. Bekanntlich giebt es viele Menschen, denen die Fähigkeit, plastisch zu sehen, mehr oder weniger abgeht. Dies zeigt sich schon daran, daß solche Leute z. B. schwer oder gar nicht stereoskopisch sehen können. Die Gründe davon können verschiedenen sein. Sie liegen entweder in Mängeln der Augen, oder in zu geringer Übung. Solchen Personen wird auch die Benutzung des Fernsehers mindestens schwer fallen, wenn nicht unmöglich sein. Doch läßt sich in vielen Fällen durch Übung manches erreichen. Jedenfalls rühren daher die verschiedenen Klagen, die namentlich von militärischer Seite ausgesprochen worden sind. Daß das Instrument einen ganz außerordentlich großen Werth vor allen Dingen für die Armee, aber auch für andere besitzt, dürfte kaum noch zu bezweifeln sein, und es bedeutet einen eminenten Fortschritt auf dem Gebiete der Fernrohrtechnik.

Strahlungserscheinungen. — Ueber die in Radiometern auftretenden Drücke und ihre Größenord-

nung hat Donle<sup>1)</sup> Untersuchungen angestellt, die mit früheren Untersuchungen von Riecke in Widerspruch stehen. Er hing einen kleinen Balken aus Aluminium oder Glimmer an einen schmalen Blechstreifen bifilar auf und befestigte eine oder zwei Glimmerscheiben und einen Spiegel an dem Balken. Durch geeignete Längenänderung der beiden Coconfäden wurde erreicht, daß das System immer in dieselbe Nulllage zurückkehrte. Das ganze System wurde dann an einen Glasstöpsel befestigt, welcher mit Quecksilberdichtung in das Radiometergefäß eingesetzt wurde. Das Gefäß wurde mit einer Töplerschen Luftpumpe entleert. Die Lichtquellen befanden sich 50 cm von der beruhten Scheibe der Bifilarwage entfernt. Unmittelbar vor dem Radiometer stand ein Schirm mit einer Oeffnung, die vom Platze des Beobachters aus geöffnet und geschlossen werden konnte. Die Drehung der Bifilarwage wurde mit Spiegel und Scala gemessen. Die Größenordnung der Strahlungsdrücke ergab sich für die Hefnerkerze zu  $7 \cdot 10^{-5}$ — $8 \cdot 10^{-5}$  Dyn pro qcm, für eine sogenannte 6er Stearinkerze  $10 \cdot 10^{-5}$ — $14 \cdot 10^{-5}$  Dyn pro qcm, für den Argandbrenner zu  $70 \cdot 10^{-5}$ — $80 \cdot 10^{-5}$  Dyn pro qcm und für den Auerbrenner zu  $40 \cdot 10^{-5}$ — $50 \cdot 10^{-5}$  Dyn pro qcm. Dabei hatte die Stearinkerze 1.71 Hefnerkerzen, der Argandbrenner deren 14.97, der Auerbrenner 58.40. Bei höheren Drucken im Radiometer als 0,0027 mm Quecksilber waren die Strahlungsdrücke geringer. Die von Riecke früher gefundenen Drücke sind etwa 40—60 Mal so groß als die von Donle gefundenen. Riecke hat daher seine Messungen wiederholt und einen Rechenfehler in seinen Resultaten gefunden, sodaß diese 10 mal zu groß ausgefallen sind<sup>2)</sup>. Somit sind die Werthe von Riecke nur 4—6 mal so groß als die Werthe von Donle.

### Wärmelehre.

Aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt ist wiederum eine Untersuchung über Messung hoher Temperaturen<sup>3)</sup> hervorgegangen. Es wurden zunächst Versuche mit Porzellangefäßen, sodann mit Gefäßen aus Platin-Iridium gemacht. Die letzteren zeigten sich in hohem Grade brauchbar. Die

1) Wied. Ann. Bd. 68. S. 306 1899.

2) Wied. Ann. Bd. 69. S. 119 1899.

3) F. Polborn u. A. Day, Wied. Ann. Bd. 68. S. 816 1899.

Porzellangefäße lassen bei höheren Temperaturen die Gase durch und nur die Glasur hält sie dicht; da aber bei hohen Temperaturen die Glasur durch den Druck des Füllgases leicht durchgedrückt wird, so wendet man auch innen glasierte Gefäße an, die freilich ohne Muth kaum herzustellen sind. Aber auch da muß man bei den höchsten Temperaturen vorsichtig sein, da bei 1450° die Porzellanwand so weich wird, daß durch größere Druckdifferenzen innen und außen Deformationen eintreten. Endlich verdampft die Glasur und es verändert sich dabei die Gasfüllung.

Die Angaben des Luftthermometers sind auf gleichzeitige Ablesungen von Thermoelementen aus Platin- und Platin-Rhodiumdraht zurückgeführt. Bis 750° wurde zur Heizung ein Salpeterbad, bis 900° siedendes Zink verwendet. Bei noch höheren Temperaturen wurde elektrisch geheizt. Eine mit Nickeldraht umwickelte Thonröhre lieferte gute Resultate, da die Temperatur dabei sehr stationär gehalten werden konnte.

Bei der Messung wurde immer das Verfahren der Einstellung auf constantes Volum verwendet. Der Apparat war so eingerichtet, daß man bei 0° und 100° auf jeden beliebigen Unterdruck im langen Schenkel einstellen konnte. Siedepunkt und Nullpunkt wurden immer controllirt, einmal um die Constanten des Instruments festzulegen, sodann aber, um etwaige Veränderungen der Füllung zu constatiren. Die beiden Manometer communicirten dadurch, daß sie in ein Stahlgefäß tauchten, dessen Boden eine dünne Stahlplatte war, die durch eine Schraube gehoben und gesenkt werden konnte. Dadurch war eine feine Einstellung ermöglicht. Das kurze Manometerrohr war durch eine gut angepasste Kappe aus Nickel geschlossen, welche aufgefittet war und durch welche die nach dem Thermometergefäß führende Platin-capillare hindurchging. Erstere trug eine stumpfe nur 0.4 mm lange Spitze, die zur Einstellung diente. Dadurch wurde der schädliche Raum sehr vermindert. In die Nickelskappe ließ sich ein Thermometer einführen. Durch Dreiröhren konnte das Gefäß mit der Zuleitung des Füllgases, wie auch mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden werden.

Ein Glasgefäß, das bis 500° erhitzt wurde, ergab die Nothwendigkeit, auch Wasserstoff, der elektrolytisch aus verdünnter Schwefelsäure gewonnen war, noch durch Pyrogallussäure von Sauerstoff zu befreien. Geshah dies nicht, so sank der Eispunkt

nach jeder Erhitzung. Die Messungen waren genauer als die der Thermoelemente.

Ein innen glasirtes Porzellangefäß zeigte nach jeder Heizung ein starkes Fallen des Eispunktes. Der Wasserstoff wirkte wahrscheinlich reducirend auf die Porzellanwand und bildete Wasserdampf. Es wurde daher Stickstofffüllung angewendet. Die Aenderung des Eispunktes wurde dadurch viel kleiner. Wurde mit Zink geheizt, so stimmten Luftthermometer und Thermoelement erst in der Nähe des Siedepunktes des Zinks, nämlich von etwa  $900^{\circ}$  an überein. Die höchste Temperatur die erzielt wurde, war  $933.7^{\circ}$ .

Zum Zwecke der elektrischen Heizung war das Thermometergefäß in das mit Nidelsdraht umwickelte Chamotterrohr eingeführt. Das Chamotterrohr war von zwei gut abgedichteten Chamottecylindern umgeben, um die Wärmeabgabe nach außen zu verhindern. Die Temperaturvertheilung im Innern des Chamotterrohrs wurde durch drei Thermoelemente controllirt. Eine Erhitzung über  $1100^{\circ}$  verursachte eine starke Aenderung des Eispunktes.

Gefäße mit äußerer Glasur lieferten noch weniger befriedigende Resultate. Eispunktänderungen traten auf und die Abweichung von den Angaben des Thermoelements wechselte das Vorzeichen.

Heräus in Hanau hatte für die Versuche Gefäße aus Platin-Iridium hergestellt, deren Iridiumgehalt bis 20% ging, der höchste, bei welchem noch eine Bearbeitung möglich ist. Die Wandung war 0.5 mm dick bei einer Länge von 17 cm und 4 cm Durchmesser. Mit diesen Gefäßen war selbst noch bei  $1300^{\circ}$  ein scharfes Vacuum zu erzielen. Die Füllung bestand aus Stickstoff. Die Temperaturvertheilung in der Heizröhre war anfangs an den Enden niedriger als in der Mitte. Man erhielt für den Eispunkt und dem Ausdehnungscoefficienten nahezu constante Werthe. Allerdings muß das Material des Ofens sehr gut ausgewählt sein. Sind im Porzellan organische Stoffe enthalten, so verbrennen diese und die Verbrennungsgase treten in das Gefäß theilweise ein. Die Gefäße aus Platin-Iridium sind daher für Messung hoher Temperaturen sehr geeignet.

Rnut Angström hat zu seinem schon bekannten Differentialpyrheliometer noch ein zweites, das Compensations-

pyrheliometer hinzugefügt <sup>1)</sup>. Es gestattet absolute Messungen und liefert gute Werthe. Das Instrument mißt nach folgendem Princip die Strahlung.

Zwei dünne möglichst genau gleiche Metallstreifen werden einseitig geschwärzt. Der eine wird den Strahlen ausgesetzt, der andere, welcher durch einen Doppelschirm vor den Strahlen geschützt ist, wird durch den elektrischen Strom erwärmt. Wenn man die Stromstärke so regulirt, daß die Erwärmung der beiden Streifen gleich ist, so ist auch die Strahlungsenergie gleich der durch den elektrischen Strom zugeführten Energie. Da man die letztere in absolutem Maaß ausdrücken kann, so ist die erstere absolut meßbar. Correctionen wegen Strahlung, Leitung und Convection fallen heraus, weil bei der Temperaturgleichheit der beiden Streifen die Correcturen für beide gleich werden. Zu bestimmen sind folgende Constanten: 1) die Breite, 2) das Absorptionsvermögen, 3) der Widerstand der Längeneinheit des Streifens, 4) die Stärke des Compensationsstroms.

Um die Metallstreifen herzustellen, wird ein Platinblech von 0.001 bis 0.002 mm Dicke und etwa 4 qcm Flächeninhalt auf eine Glasplatte gelegt. Ein Stückchen dünnstes Seidenpapier wird mit Schelladlösung getränkt und auf das Blech mit sorgfältiger Vermeidung aller Luftblasen aufgelegt. Ist das Ganze vollständig getrocknet, so wird die Glasplatte auf den Tisch einer Theilmaschine gebracht und das Platinblech in passende Streifen zerschnitten. Wenn der elektrische Widerstand zweier neben einander liegender Streifen mit genügender Genauigkeit übereinstimmt, so werden diese an einen runden Ebonitrahmen mit vieredrigem Ausschnitt befestigt. An die Papierseite der Streifen wird je ein Thermoelement mit Schellad angeklebt. Die Vorderseiten der Streifen werden platinirt und dann kalt beruht. Durch einen Commutator wird die Möglichkeit geschaffen, den Strom entweder durch den einen oder den andern Streifen gehen zu lassen. Von den Constanten war das Absorptionsvermögen am schwierigsten zu bestimmen. Es geschah dies durch eine besondre eingehende Untersuchung.

Eine Reihe von Beispielen, die aus den zahlreichen Beobachtungsjournalen angeführt sind, zeigen die gute Brauchbar-

1) Wieb. Ann. Bd. 67. S. 633. 1899.

keit des Instruments. Man kann mit Hilfe desselben nicht nur die Sonnenstrahlung, sondern auch die Strahlung irgend einer Wärmequelle im Laboratorium bestimmen.

### Elektricität und Magnetismus.

Statische Elektricität. — W. Schaufelberger<sup>1)</sup> hat eine sehr eingehende Untersuchung über Polarisation und Hysteresis in Dielektriciis veröffentlicht. Condensatoren erwärmen sich, wenn sie mit wechselnder Spannung geladen werden. Man hat diese Erscheinung der Hysteresis der elektrischen Ladung in Dielektriciis zugeschrieben, ähnlich, wie man diesen Ausdruck in magnetischer Beziehung auf Eisen anwendet. Nun braucht man aber den Arbeitsverlust durch Hysteresis nicht durch Wärmemessungen zu verfolgen, sondern man kann die Dämpfung bestimmen, die in Folge der Hysteresis bei Schwingen dielektrischer Körper im elektrischen Felde eintritt. Es wurde ein Rotationsellipsoid aus Hartgummi oder Paraffin mit der Rotationsaxe senkrecht zwischen die Platten eines Kohlrausch'schen Condensators aufgehängt. Die Schwingungen des Ellipsoids wurden mit Spiegel und Skala verfolgt. Sobald der Condensator geladen war, zeigte sich eine erheblich größere Dämpfung als bei ungeladenem Condensator. Es ist also ein gewisser Arbeitsaufwand nöthig, um die Polarisationsrichtung im Dielektrikum stetig zu ändern und der äußeren Krafrichtung anzupassen, so daß die Condensatorplatten ein Drehmoment auf das Ellipsoid ausüben, das die Dämpfung seiner Bewegung vergrößert.

Dabei spielt die Feuchtigkeit eine große Rolle. Bei geringen Mengen vorhandenen Wasserdampfes gelangten elektrostatische Ladungen durch Leitung auf das Ellipsoid und verkleinerten die Schwingungsdauer. Bei großer Trockenheit vergrößerte sich die Dämpfung, während die Schwingungsdauer viel weniger verkleinert wurde.

Bei Aufstellung der Theorie wurde von der Annahme ausgegangen, daß die elektrische Polarisation nicht immer der momentan wirkenden Kraft entspricht, sondern der Kraft, die eine kleine Zeit vorher gewirkt hat.

1 Wied. Ann. Bd. 67. S. 307. 1899.

Die Versuche ergaben einen erstaunlich großen Einfluß der Feuchtigkeit. Es mußte der Condensator mit dem Ellipsoid in einen gut ladirten Kasten, dessen Oeffnungen so klein wie nur irgend möglich waren, eingeschlossen werden, und dessen Inneres schließlich durch sechs Gefäße mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurden. Der Condensator konnte durch 2500 kleine Accumulatoren bis über 2600 Volt geladen werden.

Im Ganzen ergab sich, daß Hartgummi ein sehr unvollkommenes, Paraffin ein sehr vollkommenes Dielektrikum ist. Bei Hartgummi ist es sogar fraglich, ob die Hypothese der zeitlichen Verspätung zulässig ist, da 60% der Polarisationsenergie durch das Umpolarisiren verbraucht werden, während bei Paraffin der Verlust durch Hysteresis nur wenig mehr als 2% beträgt. Hier ist die Annahme also berechtigt.

Um Schlüsse auf die Vertheilung der elektrischen Ladung in Hittorf'schen Röhren zu ziehen, hat Riecke<sup>1)</sup> solche mit dem bekannten Lichtenberg'schen Schwefel-Mennigepulver bestreut. Er hat vier verschiedene Röhren verschiedener Form untersucht, bei denen theils die Anode, theil die Kathode zur Erde abgeleitet war. Er erhielt dabei folgende Resultate:

1) Der Kathode gegenüber bildet sich auf der Wand des Glases ein Ring, welcher den nach außen hin sich verbreitenden gelben Staub scharf begrenzt. Der Ring fällt etwa an die Grenze des hell fluorescirenden Theiles der Glaswand.

2) Nur innerhalb dieses Ringes finden sich — von der Eintrittsstelle der Kathode und dem Schnitte ihrer Fläche mit der Glaswand abgesehen — rothe Stellen, d. h. solche, welche das positive elektrische Mennigepulver anziehen.

3) Die Vertheilung des rothen Pulvers im Innern des Ringes ist ungleichmäßig, wahrscheinlich in Folge der ungleichmäßigen Beschaffenheit der Kathodenfläche. Gegen den gelben Ring hin ist der rothe Staub stets scharf begrenzt; die zwischen dem rothen Staub und dem Ring liegende Glasfläche ist von Staub ganz frei.

4) Zwischen die roth bestäubten Stellen im Innern des

---

1) Wied. Ann. Bd. 39. S. 788. 1899 u. Ann. d. Phys. 4. Folge Bd. 1. S. 414. 1900.

Ringes schieben sich, nach außen hin, häufig gelb bestäubte Stellen. Diese Stellen können sich der durch den Ring begrenzten äußeren Bestäubung bis auf einen sehr kleinen Abstand nähern, in der Regel tritt aber in dem schmalen Bande, welches die äußere Bestäubung von inneren gelben Staubmassen trennt, ein scharfer Streifen rothen Staubes auf.

5) Im Innern des gelben Rings überwiegt der rothe Staub bei abgeleiteter Anode; aber auch bei abgeleiteter Kathode nimmt die Menge des rothen Staubes mit der Stromdauer zu.

6) Verlängert man die Kathodenebene bis zum Schnitt mit der Glasfläche, so bildet die Schnittlinie die Axe eines etwa 1 cm breiten Ringes, der von Staub beinahe ganz frei ist. Von der Eintrittsstelle des die Kathode tragenden Drahtes, bis zu diesem Ringe bedeckt sich das Glas mit rothem Staube. In dem Ringe selbst tritt meist noch eine feine in sich geschlossene rothe Linie auf, welche von Randstrahlen der Kathode erzeugt wird.

7) Bei abgeleiteter Anode bildet der Schwefelstaub an der Oberfläche des Glases scharf begrenzte Bänder, welche von der Anode einerseits nach der Kathode, andererseits nach dem ihr gegenüber der Glaswand entstehenden negativen Fleck hingehen. Es liegt nahe, diese Bänder mit Störungen in Verbindung zu bringen, durch welche die Elektricität der Anode mit den entgegengesetzten Elektricitäten der Kathode und des Fluoreszenzfleckes sich ausgleicht, der letztere würde dabei die Stelle einer zweiten Kathode spielen.

8) Metalldrähte und Bleche, welche in den Weg der Kathodenstrahlen gestellt werden, gehen auf der von den Strahlen getroffenen Glaswand elektrische Schatten, welche von scharf begrenzten Streifen rothen Staubes umgeben sind; der Schatten bleibt entweder ganz frei, oder er bedeckt sich in der Mitte mit Schwefelstaub.

9) Wenn ein Metallblech von Kathodenstrahlen getroffen wird, so entsteht auf der Glaswand, und zwar auf der von der Kathode abgewandten Seite, eine intensiv rothe Linie von etwa 1 mm Breite; ihre Länge entspricht dem Durchmesser des Bleches. Die Sache verhält sich so, wie wenn von der Kathode ausgehende Strahlen von dem Blechstreifen reflectirt worden wären.

10) Ein von Kathodenstrahlen getroffenes isolirtes Metallblech erzeugt aber außerdem auf der gegenüberliegenden Glas-



wand einen Ring von derselben Art, wie er bei einer gewöhnlichen Röhre der Kathode gegenüber auftritt. Die Lage des Ringes macht es wahrscheinlich, daß er durch regelmäßige Reflexion der Kathodenstrahlen an der Oberfläche des Spiegels erzeugt wird.

Manchmal schlug sich das rothe Mennigepulver gegen den Rand des der Kathode gegenüberstehenden Fluoreszenzfelds in keulen- oder lappenförmigen Gebilden nieder. Diese Figuren können ohne weitere Hülfsmittel wahrgenommen werden, denn der der Kathode gegenüberliegende Fleck fluorescirt keineswegs gleichmäßig. Es bilden sich auf der Glasoberfläche dunkle Ränder, welche gegen die Anode der Röhre in mehr oder weniger gekrümmten Bahnen sich hinziehen. Manchmal bekommt ein solches, keulenartig gegen die Anode sich erstreckendes Band plötzlich eine gegen diese gerichtete Verlängerung.

Die Erklärung ist folgende. Wenn die negative Electricität sich in diesen keulenförmigen Lappen anhäuft, so wird durch die Rückwirkung der negativen Ladung die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen an diesen Stellen vermindert. Die Strahlen werden zugleich seitlich deflectirt. Die Fluoreszenz des Glases wird also an den von der negativen Electricität bedeckten Stellen schwächer sein, als an den von ihr freien, die ersteren erscheinen dunkel auf hellem Grunde. Wenn aber durch die fortbauernde Kathodenstrahlung die Vertheilung der negativen Electricität auf der Glasoberfläche eine andere wird, so werden auch die Intensitätsverhältnisse des Fluoreszenzlichts geändert. Es verschwinden Stellen, die bisher dunkel waren und treten neue auf. So kommt ein Hin- und herwogen des Fluoreszenzlichts zustande, welches ganz den Anschein eines hin- und herwogenden Fluidums erweckt.

Bei länger dauernnder Entladung wurde die Röhre hart. Die Entladung ging nicht mehr in derselben über, sondern es bildeten sich Büschel oder Funken durch die Luft hindurch auf der Außenseite. Wenn dann der Strom commutirt wurde, so war eben noch ein Durchgang der Entladung zu erreichen. Jetzt treten an Stelle der keulen- oder lappenförmigen Gebilde zierliche Dendriten von ziemlicher Ausdehnung und reicher Verästelung, von dem Aussehen gewöhnlicher *Pecten* berg'scher Figuren bei positiver Entladung. Auch diese heben sich dunkel vom hellen Grunde ab.

Diese Dendriten entwickelten sich auch hinter der Kathode.

Bei einer als Röntgenröhre wenig wirksamen, also nicht sehr stark ausgepumpten Röhre zeigte sich der Kathode gegenüber die fluorescirende Fläche durch einen hellgrünen Ring begrenzt, dem nach außen hin eine dunklere schmale Zone vorgelagert war. Wenn der Entladungsstrom eine Zeit lang durch die Röhre gegangen war, so waren die Grenzen dieser Zone stationär, die äußere Grenzlinie war nicht gerade, sondern leicht gewellt oder gezackt. Wenn jetzt durch einen Magneten die Kathodenstrahlen gedreht wurden, so daß die Grenzen der fluorescirenden Fläche um etwa 1 cm verschoben wurde, so war die der fluorescirenden Fläche vorgelagerte dunkle Zone zuerst geradlinig begrenzt. Bald wuchsen aber aus ihr schmale Stiele oder Spitzen hervor, die sich dunkel auf hellem Grunde abhoben. Eine seitliche Verästelung kam nur in geringem Maaße vor. Allmählich rückte die Basis, von welcher die dunklen Stiele sich abhoben, gleichfalls nach außen vor, bis die Grenze der dunklen Zone wieder das gewellte oder gezackte Aussehen von früher hatte.

Auch mit den theoretischen Betrachtungen stimmen die hier geschilderten Vorgänge überein.

**Elektrische Ströme.** — Hessin<sup>1)</sup> hat den Durchgang der Elektricität durch erwärmte Luft untersucht. In einer Porzellanröhre wurde Luft durch elektrische Heizung bis zu 1000° erwärmt. An die Mitte der Röhre wurden Platinelektroden angebracht. Es zeigte sich, daß die Luft von 550° an leitet. Ist der eine Pol der Batterie zur Erde abgeleitet, so sammelt sich an der mit dem andern Pol verbundenen Elektrode nur ein Theil der Elektricität, der durch die andere Elektrode in der Luft zerstreut wird (der abgezweigte Strom); der übrige Theil des Stroms wird durch die Luft in die Erde abgeleitet (der zerstreute Strom).

Die Leitfähigkeit der Luft nimmt mit der Temperatur rasch zu, mit zunehmender elektromotorischer Kraft dagegen ununterbrochen ab. Vermindert man die Elektrodenbistanz, so nimmt die Leitfähigkeit zu, nachher ab.

Bei Temperaturen unter 1000° geht die negative Elektricität leichter in die Luft über, bei solchen über 1050° aber die positive.

1) Beibl. zur Wied. Ann. Bd. 23. S. 584. 1899. — Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. Bd. 31. S. 6. 1899.

Ueber die Messung der Wechselzahl eines Wechselstromes hat Zenned eine ganze Reihe von Arbeiten publicirt<sup>1)</sup>. Er verwendet dazu eine Braun'sche Röhre. Er bringt zu dem Zweck in das von einem Wechselstrom erzeugte Drehfeld eine solche Röhre mit der Aze senkrecht zur Ebene des Drehfelds. Der Lumineszenzfleck beschreibt dann einen Kreis. Das Auge sieht denselben hell leuchten, wenn die Umdrehungszahl so groß ist, daß das Auge der Bewegung des Flecks nicht mehr zu folgen vermag. Wenn nun das Drehfeld  $n$  Umdrehungen in der Sekunde macht und die Anzahl der durch die Röhre geschickten Entladungen ein ganzzahliges Vielfaches dieser Umdrehungszahl, also etwa  $2n$  ist, so sieht man eine dem Faktor von  $n$  entsprechende Anzahl, in unserm Beispiel also 2, helle Punkte auf dem Schirm, die immer auf dieselbe Stelle fallen. Ist aber die Anzahl der Entladungen nicht genau ein ganzzahliges Vielfaches, so werden die hellen Punkte eine langsame Drehung vollführen. Das Princip hat also eine gewisse Ähnlichkeit mit der Methode der stroboskopischen Scheiben. Die Rotation erfolgt in der Richtung der Umdrehung des Feldes, wenn die Umdrehungszahl der letzteren zunimmt, in entgegengesetzter, wenn sie abnimmt.

Um die Anzahl der durch die Röhre geschickten Entladungen zu reguliren, benützt Zenned einen Inductor, der durch einen Stimmgabelunterbrecher unterbrochen wird. Durch aufgeklemmte Gewichte, am einfachsten durch Klemmen für Kohlen von Bunsenelementen, kann die Schwingungszahl der Stimmgabel genau reguliert werden. Das Drehfeld wird am besten durch zwei, einander gegenüberliegende Spulen erzeugt.

Differiren Schwingung der Stimmgabel und Umdrehungszahl des Drehfelds um nur eine Schwingung, so durchlaufen die Flecke in einer Sekunde den ganzen Kreis. Es lassen sich aber noch bis zu 5 Umdrehungen in der Sekunde zählen, was einer Aenderung von 10 Wechseln im Drehfeld entspricht.

Zenned hat die Methode nun weiter ausgebildet, um die Curven variabler Ströme sichtbar zu machen. Die letzteren werden durch eine Spule geschickt, deren Aze senkrecht zur Röhrenaxe steht. Die Ablenkung des Lumineszenzflecks ist proportional der

1) Wieb. Ann. Bd. 68. S. 365. 1899. Bd. 69. S. 838, 854, 858. 1899.

Stromstärke und die geradlinige Bewegung kann durch einen rotirenden Spiegel als Curve beobachtet werden. Um die Curve der Spannungsdifferenz beobachten zu können, muß man die Röhre zwischen zwei Condensatorplatten bringen. Durch das elektrische Feld, welches diese erzeugen, wird der Lumineszenz-fleck ebenso in seiner Richtung abgelenkt, wie durch das magnetische Feld die Spule, wie Ebert nachgewiesen hat. Will man nun die Stromcurve photographisch aufnehmen, so muß man zu erreichen suchen, daß sie auf dem Lumineszenzfleck selbst zur Darstellung kommt. Dazu ist aber nöthig, daß der Fleck außer der durch das Feld hervorgerufenen Bewegung noch eine der Zeit proportionale, senkrecht zur ersten gerichtete macht.

Zenned brachte nun noch eine zweite zur ersten senkrecht gestellte Spule an, durch welche ein Strom lief, dessen Stromstärke der Zeit proportional war. Einen solchen Strom nennt Zenned einen „linearen Strom“. Außerdem muß aber dieser Strom so eingerichtet sein, daß der Lumineszenzfleck, so oft auch der Strom durch die Spule geschickt werden möge, immer in entsprechenden Zeiten den Fleck an derselben Stelle erscheinen läßt, oder mit andern Worten, daß der lineare Strom in demselben Tempo immer von neuem hindurchgeschickt wird, in dem der variable Strom wechselt.

Um zunächst einen „linearen Strom“ zu erhalten, werden die beiden Enden eines gleichmäßig dicken homogenen Drahtes mit einer Batterie verbunden und das eine derselben außerdem mit dem einen Ende der Spule. Das andere Ende der Spule steht mit einem Schleifcontact in Verbindung, der auf dem Draht verschiebbar ist. Ist die Geschwindigkeit des Schleifcontacts constant, so ist die Intensität des durch die Spule gehenden Stroms sehr annähernd der Zeit proportional, wenn der Widerstand der Spule groß gegen den des Drahtes ist, und der Selbstinductions-coefficient dividirt durch den Widerstand des Zweiges vom Schleifcontact durch die Spule bis zum Anschluß am Ende des homogenen Drahtes verschwindet gegen die Zeiteinheit.

Damit nun entsprechende Punkte der Stromcurve immer wieder auf entsprechende Stellen des luminescirenden Schirms fallen, bringt man den homogenen Draht auf der Peripherie einer drehbaren Scheibe so an, daß seine beiden Enden sehr nahe an einander fallen, ohne sich natürlich zu berühren. Der Strom

der Batterie wird durch Schleifringe zugeführt. Der Schleifcontact steht fest, und ist mit der Spule verbunden. Die Axe der Scheibe wird fest mit der Dynamomaschine, die den variablen Strom erzeugt, verbunden.

Auch an der Braun'schen Röhre wurden verschiedene Aenderungen angebracht <sup>1)</sup>. Zunächst wurde ein zweites Diaphragma aus Glas eingeführt. Läßt man durch das erste Diaphragma ausgeschnittene Strahlenbündel ganz durch das zweite gehen, so ist der Lumineszenzfeld sehr hell, und man kann die Erscheinung sehr leicht demonstrieren. Lenkt man das Strahlenbündel aber so ab, daß nur ein Theil durch das zweite Diaphragma geht, so werden die Curven sehr fein, und eignen sich ganz besonders zu photographischen Aufnahmen.

Um nun die Expositionszeit abzukürzen, wurde die Röhre mit einer Töpler'schen Maschine von 20 Platten betrieben, die man so rasch wie möglich rotiren ließ. Da die dabei sehr angestregte Röhre aber meistens stark flackerte, und dieses Flackern auf Entladungen der Kathode gegen die dahinter liegende Glaswand zurückzuführen war, so schloß man den hinter der Kathode liegenden Raum durch Glas ab. Ferner verwandte man Calciumwolframat ( $\text{CaWO}_4$ ) als luminescirende Substanz, weil dieser Körper auch bei schwacher Erregung gut photographisch wirksames Licht ausstrahlt.

Zum Betrieb der Röhre eignen sich Influenzmaschinen mehr als Inductorien, weil diese ein stark intermittirendes daher unruhiges Licht erzeugen.

Die Spulen wurden stets paarweise verwendet. Zwei Spulen für den linearen Strom und zwei für den variablen Strom standen sich gegenüber. Wendet man diese Vorsichtsmaßregel nicht an, so wird das Feld nicht homogen. Eisenkerne dürfen in den Spulen keineswegs enthalten sein, sie stören durch die Hysteresis außerordentlich.

Um zu prüfen wie genau die Methode sei, wurde zunächst die Proportionalität der Ablenkung des Feldes untersucht. Sie erwies sich als gut, auch für die Stromstärke. Für das elektrische Feld hat Ebert die Proportionalität schon nachgewiesen. Es

1) Ueber die Braun'sche Röhre siehe Näheres d. Jahrb. Bd. 34. S. 173. 1898.

wurden Ströme von der Intensität 1, 2, 3 u. s. w. durch die Spule geschickt; dann mußte der Fleck auf dem Schirm jedesmal eine andere Stellung bekommen, und zwar mußten die Abstände der Flecke proportional sein. Dies war mit genügender Genauigkeit der Fall.

Daß der „lineare Strom“ wirklich der Zeit proportional war, wurde dadurch geprüft, daß für gleiche Verschiebungen des Schleifcontacts gleiche Aenderungen der Stromstärke eintreten.

Da das Kathodenstrahlenbündel trägheitslos ist, so folgt es jeder Aenderung des Feldes augenblicklich. Es lassen sich also auch die raschesten Oberschwingungen des Wechselstromes nachweisen.

Eine Reihe von Reproduktionen geben Aufnahmen wieder. Es zeigt sich zunächst sehr schön die reine Sinuscurve des Wechselstroms ohne Belastung, sodann die Phasenverschiebung desselben bei Belastung. Ferner wurde der Öffnungs- und Schließungsstrom eines Inductoriums photographirt. Die Unterbrechung geschah durch ein kleines am Anker der Wechselstrommaschine befestigtes Anschlagstück, welches auf einen Morsetaster aufschlug und so den Strom schloß. Endlich wurde die Hysteresisschleife eines dünnen Eisendrahtes abgebildet.

Dieselbe Methode verwendet J. J. Thomson um die Oberschwingungen eines Drehstromes zu ermitteln. Es handelt sich dabei um zwei Fragen. Erstens fragt es sich, welches die hauptsächlich zur Geltung kommende Oberschwingung ist, die die von der Sinusform abweichende Schwingungsform bestimmt und zweitens interessiert das Verhältniß der Amplitude der Oberschwingung zur Grundschwingung.

Es läßt sich nachweisen, daß die Amplitude der Oberschwingung sich zu der Grundschwingung verhält wie die Amplitude einer Sinuslinie, welche man auf die Peripherie eines Kreises als Abscisse aufträgt, zum Radius dieses Kreises. Dabei muß eine Periode weniger von der Sinuslinie aufgetragen werden als die Oberschwingung besitzt. Man bekommt auf diese Weise eine über einer Kreislinie symmetrisch angeordnete Linie, welche theils innerhalb, theils außerhalb der Kreislinie liegt, also eine Anzahl Ein- und Ausbuchtungen aufweist. Die Anzahl dieser Ausbuchtungen vermehrt um Eins giebt die Nummer der Oberschwingung. Wißt man die Entfernung der höchsten Stelle einer Ausbuchtung bis zur niedrigsten einer Einbuchtung, so ist dies die

doppelte Amplitude der Oberschwingung. Dividirt man sie durch den Kreisradius, so erhält man das gesuchte Verhältniß der Amplitude der Oberschwingung zu der der Grundschwingung.

Die Photogramme bilden ein sehr empfindliches Reagens auf das Vorhandensein von Oberschwingungen. Sind deren mehrere da, so liefert allerdings die Methode nicht ohne Weiteres die Oberschwingungen selbst.

Ferner wird die Methode verwendet, um eine Vorrichtung zu prüfen, die mit Hilfe eines ruhenden Transformators einen Wechselstrom auf doppelte Wechselzahl transformiren soll. Der Wechselstrom wird getheilt und jeder Zweig durch eine Gräz'sche Kohle-Alaun-Aluminium-Zelle geschickt, und zwar ist die Zelle in dem einen Zweig gerade umgekehrt eingeschaltet wie im anderen. Die beiden Ströme laufen dann durch zwei Wicklungen des Transformators, vereinigen sich wieder und gehen zur Maschine zurück. Aus einer dritten Wicklung wird dann der Strom mit doppelter Wechselzahl entnommen. Die beiden Zellen lassen dann nur entgegengesetzte Stromrichtungen durch. Die Curve erscheint sehr schön auf dem Photogramm.

In etwas anderer Weise haben Wehnelt und Donath die Braun'sche Röhre zur Darstellung von Stromcurven benutzt<sup>1)</sup>. Die Spule, in welcher der Strom fließt, der die Braun'sche Röhre erregt, wird so gestellt, daß der Lichtfleck vertical schwingt. In derselben Verticalebene dicht unterhalb der Röhre schwingt eine kleine Aluminiumblende, welche an einer elektromagnetisch erregten Stimmgabel befestigt ist. Auch diese Blende wird in verticale Schwingungen versetzt. Auf den Fluoreszenzschirm der Röhre wie auf die Blende wird ein photographischer Apparat eingestellt. Die Hinterwand der Camera besteht aus einem oben und unten mit Laufnuthen versehenen Brett von dreifacher Cassettenlänge. Dem Objectiv gerade gegenüber befindet sich ein schmaler Schlitz, in welchem sich die Lichtpunkte auf und ab bewegen. Die Cassette wird mit der Hand längs des Laufbretts möglichst rasch und gleichmäßig vorbeigeführt. Eine Bewegung der Cassette durch eine Vorrichtung, die genau gleichförmige Geschwindigkeit hervorruft, ist deshalb überflüssig, weil ja immer genau senkrecht übereinander liegende Punkte derselben Zeit

1) Wied. Ann. Bd. 69. S. 861. 1899.

entsprechen und die Bestimmung der Zeit durch die sinoidale Stimmgabelcurve ermöglicht wird, selbst wenn die einzelnen Wellenzüge nicht einander gleich werden.

Ersetzt man die Spule durch einen Condensator, so erhält man statt der Intensitätscurve des Stroms die Curve der Spannungen.

Bringt man an die Stelle der Stimmgabelvorrichtung mit Blende eine zweite Röhre, deren Kathodenstrahlen man durch einen Condensator oder für niedrige Spannungen durch eine Spule mit hohem Widerstand ablenkt, und die man so stellt, daß die Lumineszenzschirme etwa einen rechten Winkel bilden, so kann man gleichzeitig Strom- und Spannungscurven photographiren. Ebenso läßt sich dann leicht eine Anordnung treffen, die gestattet, Phasenverschiebungen oder Erscheinungen bei Transformation von Wechselströmen zu untersuchen. Die beiden Lumineszenzfelder müssen dann genau senkrecht unter einander liegen.

Durch Verwendung zweier Objective oder durch Copiren auf abziehbarem Colloidumpapier gelingt es, Strom- und Spannungscurve derart zur Deckung zu bringen, daß ihre Nulllinien zusammenfallen und in einander verschränkt erscheinen.

Der Abhandlung sind beigegeben die Abbildungen von zehn Curven.

Die erste stellt die Stromcurve eines Deprezunterbrechers dar. Es zeigt sich, daß er unregelmäßig gearbeitet hat, da die Curvenhöhe unregelmäßig war. Einmal stieg die Curve zickzackförmig an, es war also schlechter Contact gewesen. Der Strom setzte zwischen Oeffnung und Schluß relativ lange aus, und Verwaschungen zeigen die schon von Walter <sup>1)</sup> beobachteten Schwingungen des aus Selbstinduction und Capacität bestehenden Systems, die stark gedämpft sind.

Die zweite Figur bringt im Gegensatz hierzu die Stromcurve des elektrolitischen Unterbrechers. Die Maximalamplituden sind von gleicher Höhe. Der Stromabfall erfolgt so rapide, daß er auf der Reproduction nicht erscheint. Stromabfall und Anstieg folgen einander unmittelbar, wodurch sich auch die höhere effective Stromstärke gegenüber derjenigen des mechanischen Unterbrechers erklärt. Der Unterbrecher arbeitet außerordentlich regelmäßig.

Eine Inductionsspule mit magnetisch übersättigtem Eisenkern

---

1) S. dies. Jahrbuch Bd. 34. S. 180. 1898.



im Stromkreise des elektrolytischen Unterbrechers zeigt in der Curve beim Aufstieg einen Knick, der den Sättigungspunkt des Eisenerns bezeichnet.

Der Einfluß von Capacität an den Klemmen des elektrolytischen Unterbrechers zeigt sich darin, daß die Curven bis unter die Nulllinie reichen. Diese wird erhalten, wenn man die photographische Platte bei Stromruhe vorbeizieht.

Ist Selbstinduction und Capacität an den Klemmen des elektrolytischen Unterbrechers vorhanden, so reicht die Curve nicht bis zur Nulllinie herab.

Die Schwingungen eines Systems, bestehend aus Selbstinduction und Capacität, werden auf folgende Weise abgebildet. Man schaltet die Selbstinductionsspule mit Eisenern, die Ablenkungsspule (Indicatorsspule) und die Capacität hinter einander in den Stromkreis, der Unterbrecher ist parallel dazu geschaltet. Bei Stromöffnung ladet sich der Condensator in Folge der an den Klemmen des elektrolytischen Unterbrechers auftretenden hohen Spannung. Unmittelbar darauf fällt die Unterbrecherflüssigkeit wieder zusammen, schließt das System in sich und giebt ihm daher Gelegenheit, sich oscillirend zu entladen. Die Curve zeigt das Abklingen dieser Schwingungen sehr schön.

Eine Gleichstrommaschine, von welcher durch Schleifringe Wechselstrom abgenommen wird, giebt eine reine Sinuscurve.

Die Umformung sinoidalen Wechselstroms in Gleichstrom vermittelt Grätz'scher Zellen wurde in zweierlei Weise vorgenommen.

Die Zellen waren einmal in Hintereinanderschaltung. Dann wurde die eine Phase des Wechselstroms nur nahezu vernichtet. Der Rest dieser Phase ist der Ueberschuß der Maximalspannung über die Polarisationsspannung der Zellen.

Werden die Zellen in Form einer Wheatstone'schen Brücke geschaltet, so stellt der Wechselstrom die Form eines pulsirenden Gleichstroms dar.

Endlich wurde die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung dargestellt. Die Versuchsanordnung war die oben beschriebene. Die eine Braun'sche Röhre war beeinflusst von einem Stromkreis von hoher Spannung und geringem Ohm'schen Widerstand, die andere durch eine Spule von hohem Widerstand. In Folge dessen hatte die Spannungscurve eine geringe Phasen-

verschiebung. Durch Ausmessung und Aichung der Curven konnten die maximalen, effectiven und mittleren Stromstärken berechnet werden.

**Inductorien.** — Oberbeck<sup>1)</sup> hat eine dritte Arbeit über die Spannungen an den Polen eines Inductionsapparats veröffentlicht. Er untersucht jetzt Entladungen bei kleinen Funkenstrecken in freier Luft, sowie bei mittleren Funkenstrecken in Luft, Kohlensäure, Wasserstoff und bei verschiedenen Drucken. Die Anordnung war dieselbe wie bei den früheren Versuchen. Die Secundärspannungen sind wieder als Function der Primärspannung bestimmt und graphisch aufgetragen, so daß zu jeder Primärspannung die Secundärspannung aus der Figur entnommen werden konnte.

Sodann wurde eine kleine Funkenstrecke eingestellt und die Primärspannung verändert, bis wieder eine dauernde Funkenentladung eintrat. Die Secundärspannungen müssen übereinstimmen. Dies war in der That der Fall.

Dagegen erwiesen sich die Funkenpotentiale für langsame Entladungen bei kleinen Funkenstrecken niedriger als für das Inductorium. Bei großen Funkenstrecken ist das Verhalten das entgegengesetzte.

Läßt man die Entladungen zwischen Spitze und Platte übergehen, so macht es bekanntlich einen Unterschied, ob die Spitze positiv oder negativ geladen ist. Bei kleinen Funkenstrecken ist aber das Entladungspotential der negativen Spitze kleiner wie das der positiven, bei größeren Funkenstrecken tritt das umgekehrte Verhalten ein. Die beiden Curven (Abscissen die Funkenstrecken, Ordinaten die Entladungspotentiale der secundären Spule) schneiden sich bei etwa 0.8 cm. Funkenstrecke. Hagenbach und Wehnelt hatten dies schon bei niedrigen Drucken gefunden.

Ferner wurden die Potentiale für Büschel- und Funkenentladungen untersucht. Für Entladungen in Luft sind diese Potentiale bei größeren Funkenstrecken sehr verschiedene, bei kleineren fallen sie zusammen. Um die Erscheinungen bei niedrigen Drucken zu verfolgen, wurden zwei Kugeln von 1 cm Durchmesser in 6 cm Entfernung im Innern einer Röhre angebracht und diese ausge-

---

1) Wied. Ann. Bd. 67. S. 592. 1899. Vgl. auch dies. Jahrb. Bd. 34. S. 176. 1898. u. Bd. 35. S. 128. 1899.

pumpt. Hierbei wurde als Funkenentladung angesehen der Uebergang der Electricität durch das röthliche Anodenlicht, wenn es nur erreicht werden kann, daß dieses mit seiner Spitze die Kathode noch berührt.

Stellt man die Entladungsspannungen als Function der Drucke dar, so ergibt sich für die Funkenentladungen in Luft ein Abnehmen des Potentials mit abnehmendem Druck von etwa 600 mm an. Von gewöhnlichem Luftdruck bis 300 mm bleibt das Entladungspotential nahezu constant, nämlich 22 000 bis 23 000 Volt. Bei 200 mm besitzt das Entladungspotential ein ausgesprochenes Minimum von etwa 17 000 Volt, um dann wieder zu steigen. Sinkt der Druck unter 100 mm, so erhält man auch mit den höchsten Spannungen keine Entladung mehr, welche wirklich bis an die Kathode herangeht.

Für Funkenentladungen in Kohlensäure fällt das Potential sofort mit sinkendem Druck. Sonst ist das Verhalten ähnlich wie bei Luft. Das Minimum liegt bei 120 mm und hat den Werth von 7600 Volt. Die Potentiale sind im Allgemeinen kleiner als in Luft. Funkenentladung läßt sich noch bis 60 mm Druck beobachten.

In Wasserstoff sind die Entladungspotentiale sehr groß und steigen mit sinkendem Druck. Es war nur bis 500 mm Druck herunter möglich, Funkenentladungen zu erhalten.

Für die Büschelentladungen liegen die Verhältnisse anders.

Bei Luft von gewöhnlichem Druck liegt das Entladungspotential nur wenig unter dem Funkenpotential. Es sinkt mit abnehmendem Druck fast geradlinig bis zu sehr kleinen Werthen, wo es bekanntlich ein Minimum erreicht und dann bei weiterer Verdünnung wieder stark ansteigt.

Bei Kohlensäure liegt bis zu 400 mm herunter das Potential für Büschelentladungen so wenig unter dem Funkenpotential, daß eine getrennte Beobachtung nicht möglich wird. Dann sinkt das Büschelpotential schneller und fällt besonders stark von 80 mm an. Das Minimum liegt nicht so tief wie bei Luft.

Bei Wasserstoff liegt das Büschelpotential am tiefsten. Es nimmt ebenfalls mit dem Druck ab. Die Werthe des Funkenpotentials und des Büschelpotentials differiren schon bei gewöhnlichem Druck sehr stark.

Ob er bedacht das ziemlich abweichende Verhalten der drei

Gas doch auf gemeinsame Gesetzmäßigkeiten zurückzuführen, so daß die individuellen Unterschiede nur auf quantitative Druckunterschiede zurückgeführt werden. Dies führt zu folgenden Sätzen.

Für jedes Gas giebt es bei einer bestimmten Funkenstrecke einen gewissen Druck, so daß oberhalb desselben eine Entladung nur in Funkenform übergeht. Unterhalb desselben lassen sich Büschel- und Funkenentladung getrennt beobachten, erstere für ein niedrigeres, letztere für ein höheres Entladungspotential.

Beide Entladungspotentiale nehmen mit sinkendem Druck bis zu einem Minimum ab, um dann wieder bedeutend anzuwachsen.

Die Druckkräfte für die beiden Minima sind von einander verschieden bei einem und demselben Gas.

Ihre Werthe liegen bei verschiedenen Gasen weit auseinander und bestimmen deren eigenthümliches Verhalten.

Die drei hier in Betracht kommenden Druckkräfte lassen sich für die Kohlensäure beobachten. Der Grenzdruck liegt etwa bei 400 mm, der Minimaldruck für Funkenentladung bei 120 mm, derjenige für Büschelentladung ist hier nicht beobachtet, aber, wie bekannt, bei sehr kleinen Drucken vorhanden.

Bei Luft liegt der betreffende Druck, wie man aus den Curven schließen kann, nicht allzu hoch über einer Atmosphäre. Der Minimaldruck für Funkenentladung ungefähr bei 200 mm.

Für Wasserstoff werden wir uns den Grenzdruck sehr hoch denken müssen. Selbst der Minimaldruck für Funkenentladung würde noch über einer Atmosphäre liegen, so daß von der Curve der Funkenpotentiale bei diesem Gas nur das letzte ansteigende Stück noch in das Bereich der Beobachtungen fällt.

Es seien noch, um die Größe der auftretenden Potentiale wiederzugeben, einige Zahlen angeführt.

Atmosphärische Luft			Kohlensäure			Wasserstoff		
Druck	Büschel-	Funken-	Druck	Büschel-	Funken-	Druck	Büschel-	Funken-
	entladungen.	entladungen.		entladungen.	entladungen.		entladungen.	entladungen.
	Potentiale in	Potentiale in		Potentiale in	Potentiale in		Potentiale in	Potentiale in
	Tausend Volt	Tausend Volt		Tausend Volt	Tausend Volt		Tausend Volt	Tausend Volt
740 mm	19·8	22·0	734mm	—	24·8	734mm	14·2	28·4
632	16·7	22·8	580	—	18·8	530	11·1	36·0
400	12·4	23·2	429	—	16·8	394	10·0	—
299	10·5	22·0	260	13·2	15·0	203	7·0	—
197	7·5	16·4	178	9·2	11·8	98	4·2	—

Atmosphärische Luft			Kohlensäure			Wasserstoff		
Druck	Büschel- entladungen. Potentiale in Tausend Volt	Funken- entladungen. Potentiale in Tausend Volt	Druck	Büschel- entladungen. Potentiale in Tausend Volt	Funken- entladungen. Potentiale in Tausend Volt	Druck	Büschel- entladungen. Potentiale in Tausend Volt	Funken- entladungen. Potentiale in Tausend Volt
128 mm	4.3	20.6	123 mm	8.0	9.6	34 mm	3.2	—
81	3.6	—	78	6.6	11.0	14	1.6	—
39	2.2	—	62	5.2	16.4	—	—	—
23	1.6	—	41	3.8	—	—	—	—
9	1.0	—	—	—	—	—	—	—

Ueber den Wehnelt-Unterbrecher und seine Theorie ist schon in diesem Jahrbuch berichtet worden.<sup>1)</sup> Es hat sich noch keine klare Anschauung gebildet, ob der Unterbrecher seine Wirkungsweise elektrolytischen oder thermischen Erscheinungen verdankt. Neuerdings liegen zu dieser Frage eine ganze Reihe von Arbeiten vor.

Zunächst haben Voller und Walter<sup>2)</sup> im physikalischen Staatslaboratorium in Hamburg ausführliche Untersuchungen angestellt. Sie erstrecken sich auf drei Punkte. Einmal wird nachgewiesen, daß man es wirklich mit einem Falle normaler Elektrolyse zu thun hat. Sodann wird betont, daß der Unterbrecher sich hervorragend gut dazu eignet, intensive und reine Metallspectra zu erhalten. Endlich wird eine Theorie aufgestellt, die durch Versuche gestützt wird.

Die Funken, die bei der Unterbrechung im Elektrolyten auftreten, zeigen eine röthliche Färbung. Es wurde Wasserstoff als Ursache angesehen. In der That lieferte die spectroscopische Untersuchung den Beweis, daß man es mit Wasserstoff zu thun hatte. Das ist um so auffallender, als der Wasserstoff sich hier an der Anode entwickelt. Es wurde deshalb von dem an der Anode wie auch von dem an der Kathode entwickelten Gas eine größere Menge aufgefangen und chemisch untersucht.

Im Verpuffungsrohr brachte ein elektrischer Funke das an der Anode abgeschiedene Gas jedesmal zur Explosion. Dabei blieb ein Rest zurück, der die Eigenschaften des Sauerstoffs zeigte.

Die Menge des verpufften und des zurückgebliebenen Gases war nicht unerheblich verschieden bei den verschiedenen Versuchen. Sie hing von der Länge des Anodendrahtes, der Stärke des Stroms, wie zu erwarten, aber auch von der Selbstinduction der

1) S. dies. Jahrb. Bd. 35. S. 135. 1899.

2) Wieb. Ann. Bd. 68. S. 526. 1899.

eingeschalteten Rolle, wie auch davon ab, ob die letztere sich innerhalb oder außerhalb der secundären Spule befand.

Der Rest, der nach der Verpuffung übrig blieb, wurde mit Pyrogallussäure in einer Hempel'schen Schüttelpipette ausgeschüttelt. Es blieb dann noch ein kleiner Rückstand, der durch spektroskopische Prüfung als Stickstoff erkannt wurde. Dieser Stickstoff rührte wahrscheinlich davon her, daß bei der starken Erhitzung des Elektrolyten dieses vorher durch Absorption gebunden gewesene Gas wieder abgegeben wurde.

Berücksichtigt man alle diese Bestandtheile, so ergab sich z. B. ein Wasserstoffgehalt von  $12.7\%$ , wenn die primäre Rolle in der secundären steckt und zwischen den Polen der letzteren starke Funken übergangen. War die primäre Rolle aber aus der secundären herausgezogen, so betrug der Wasserstoffgehalt  $54.9\%$ .

Daß das verpuffte Gas thatsächlich Wasserstoff war, wurde auch dadurch nachgewiesen, daß das aufgefangene Anodengas mit Pyrogallussäure geschüttelt und der Rest entzündet wurde. Er verbrannte mit der bekannten blauen Wasserstoffflamme.

Das an der Kathode abgeschiedene Gas erwies sich nach eingehender Untersuchung als völlig normal. Die Anomalien treten also nur an der Anode auf.

Weitere Messungen sollten eine Beziehung zwischen der entwickelten Gasmenge und der Stromstärke feststellen. Es wurde daher die Stromstärke mit einem Hydrazinampèremeter bestimmt und die Gase in calibrirten Glaszylindern aufgefangen. Auch jetzt lieferte die Kathode die normale Gasmenge, während an der Anode die nach den Umständen sehr verschieden stark von der normalen abweichenden Gas Mengen gefunden wurden. Als Beispiel mögen folgende Zahlen genügen.

Die Primärrolle lag frei auf dem Tisch. Es entwickelten sich an der Anode bei einer mittleren Stromstärke von  $12.1$  Amp. in 2 Minuten  $314$  ccm Gas, während nach dem Faraday'schen Gesetz sich nur  $84$  ccm hätten abscheiden sollen. Befand sich dagegen die primäre Rolle in der secundären, und lieferte letztere einen starken Funkenstrom, so ergaben sich bei  $7.56$  Amp. mittlerer Stromstärke in 165 Secunden nur  $75$  ccm Gas, während die normale Elektrolyse  $72$  ccm geliefert haben würde. Aber auch das Gas bei dem letzten Versuch war nicht normal zusammengesetzt, sondern enthielt noch  $9.9\%$  Wasserstoff. Bei dem ersten Versuch wurde außer der gänzlich überschüssigen Wasserstoffmenge

noch 78 % Sauerstoff zu viel entwickelt, bei dem letzten Versuch waren dagegen 6.1 % Sauerstoff zu wenig vorhanden.

Es wurde nun außer der Wehnelt'schen Zelle noch eine zweite eingeschaltet, die sich von der ersten nur dadurch unterschied, daß statt des kurzen, dünnen Platindrahts ein breites Platinblech als Anode diente. In dieser letzteren ging die Elektrolyse an beiden Polen in normaler Weise vor sich, so daß nur an der Anode der Wehnelt'schen Zelle eine abnorme Gasentwicklung eintrat.

Hieraus geht zunächst hervor, daß man es nicht, wie Spies und Wehnelt glauben, mit wechselstromartigen Vorgängen zu thun hat, denn dann hätte auch an der Kathode ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff auftreten müssen, während der Sauerstoff dort gänzlich fehlte. Es stimmen damit die weiter unten zu nennenden Versuche von d'Arsonval und Blondel ebenso wie die oben besprochenen Untersuchungen des Unterbrechers mit der Braun'schen Röhre, die Wehnelt und Donath angestellt haben. Denn es ergibt sich dabei überall ein plötzlicher Abfall der Stromcurve, bei der Wechselstromschwingungen gänzlich fehlen, da die Stromcurven nicht unter die Nulllinie hinuntergehen.

Sodann wurden Versuche angestellt, bei denen der Unterbrecher überhaupt nicht mit einer Spule verbunden war. Man erhält dann die in diesem Jahrbuche bereits besprochenen, von Koch und Wülner beschriebenen Erscheinungen der Elektrolyse bei kleinen Elektroden.

An die Klemmen der Wehnelt'schen Zelle wird ein Sigbrahtvoltmeter für Spannungen von 0 bis 250 Volt gelegt und in den Stromkreis wird ein Starkstromwiderstand, ein Ampèremeter für starke und ein zweites für schwache Ströme eingeschaltet. Man läßt den Strom zunächst durch das Starkstromampèremeter gehen und regulirt den Widerstand so lange, bis an der kleinen Elektrode ein säuselndes Geräusch auftritt. Jetzt beginnt das Voltmeter schnell zu steigen und springt bei weiterer Ausschaltung von Widerstand ziemlich plötzlich nahezu auf die ganze angewandte elektromotorische Kraft, während zugleich die Stromstärke im Kreise sehr schnell abnimmt. Man schaltet jetzt das Schwachstromampèremeter statt des bisher benutzten Starkstrominstruments ein und kann ohne Weiteres den ganzen noch übrigen Widerstand

kurz schließen, ohne daß sich eine besondere Veränderung im Stromkreise zeigt. Im Dunkeln ist die als Anode dienende Platinspitze von einem schwachen weißlichen Licht umgeben, welches ein discontinuirliches Spectrum zeigt, also nicht vom Glühen des Metalls herrührt. Benutzt man die Platinelektrode als Kathode, so ist die Lichterscheinung viel intensiver und im Spectrum treten die Linien des Platins oder überhaupt die Linien des Metalls auf, welches als Kathode dient. Daneben zeigen sich die D-Linie und die Linien des Wasserstoffs.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß auch ohne eingeschaltete Selbstinduction und in Folge dessen auch ohne die dadurch bewirkten Stromunterbrechungen an der kleinen Elektrode ebenfalls eine normale Elektrolyse eintritt. Man sah dies sehr deutlich, wenn man wie oben wieder eine zweite Zelle, bei welcher die kleine Elektrode durch ein Platinblech ersetzt war, neben der Wehnelt'schen in den Stromkreis einschaltete und die entwickelten Gase auffing. Besonders deutlich zeigte sich dies bei Versuchen mit hoher Spannung. So ergab z. B. ein Strom von 216 Volt bei einer mittleren Stromstärke von 1.784 Amp. während 30 Minuten folgende ausgeschiedene Gasmengen:

	Normale Zelle	Wehnelt'sche Zelle
Anode	175 ccm	222 ccm
Kathode	377 ccm	371 ccm.

Die nach dem Faraday'schen Gesetz entsprechend entwickelten Gasmengen würden 186 ccm O für die Anode und 372 ccm H für die Kathode betragen haben. Das Anodengas der Wehnelt'schen Zelle enthielt dabei 11.2% Wasserstoff. Bemerkenswerth ist, daß die Wehnelt'sche Zelle an dem mit ihren Klemmen verbundenen Voltmeter eine Spannung von 208 Volt zeigte.

Schaltet man die Wehnelt'sche Zelle verkehrt, so findet zwar eine regelmäßige Unterbrechung des Stroms noch statt, aber der Inductor giebt kaum noch die Hälfte der früheren Schlagweite. Die Platinspitze der kleinen Elektrode, welche jetzt Kathode ist, wird stark zerstäubt und der Funke, welcher die Unterbrechung begleitet, zeigt die Linien des Platins sehr rein. Verwendet man statt Platin ein anderes Metall, so erhält man dessen Spectrum mit großer Reinheit und Schärfe und daneben die Natrium- und



die Wasserstofflinien. Man hat hier also ein gutes Mittel, Metallspectra zu erzeugen.

Was die Theorie des Unterbrechers betrifft, so wenden sich *Boller* und *Walter* zuerst gegen die Behauptungen von *Spies* und *Wehnelt*, daß man es mit Wechselströmen zu thun habe. Die beiden Letzteren schlossen dies aus dem Auftreten hoher Spannungen zwischen den Elektroden des Unterbrechers, welche die Betriebsspannung um das Zweifache oder Dreifache übertreffen können. Diese Erscheinung kann man aber an jedem Unterbrecher beobachten. Die Spannung, die an den Enden der primären Rolle bei jedem Unterbrecher im Augenblick der Oeffnung auftritt, liegt bei 2—3000 Volt und ist die Ursache des bekannten Oeffnungsfunkens, den man gewöhnlich dem sogenannten „*Extraström*“ zuschreibt. Dieser *Extraström* existirt aber gar nicht, da kein *Strom* in der primären Rolle zu Stande kommt, denn der *Strom* fällt vom Anfang bis zum Ende der Oeffnung continuirlich ab. Vielmehr sind die bei der Oeffnung auftretenden Erscheinungen *Spannungserscheinungen* und keine *Stromerscheinungen*. Die Größe der Oeffnungsspannung ist proportional mit der Selbstinduction der primären Rolle und der Schnelligkeit des Abfalls des magnetischen Feldes im Apparate. Die Spannung tritt beim *Wehnelt'schen* Unterbrecher zwischen dem Anodendraht und der durch die Gas- oder Dampfschicht von ihr getrennten Flüssigkeit auf. Man überzeugt sich davon, wenn man einen Pol des *Hitzdrahtvoltmeters* mit der Anode verbindet und an den anderen Pol des Meßinstrumentes einen glatt abgetniffenen Draht anklammert, den man frei in der Flüssigkeit herumführt und der mit Kautschuk isolirt ist. Die Spannung wird auch dann angezeigt, wenn das Drahtende direct in den Oeffnungsfunken hineingeführt wird. Die hier gemessene Spannung ist natürlich nur ein Mittel, nicht aber der Maximalwerth. *Blondel's* Messungen (s. w. u.) zeigen den hohen Maximalwerth sehr deutlich, ebenso kann man durch langsame Stromöffnungen dies nachweisen.

Dies gilt aber auch für jeden anderen Unterbrecher. Beim *Wehnelt'schen* Unterbrecher kommt nur noch hinzu, daß die Unterbrechung stets dann eintritt, wenn der Schließungsstrom eine bestimmte Größe erlangt hat, die mit der Oberfläche der Anode proportional ist.

Auch bei raschen Unterbrechungen lassen sich für den Schließ-

ungsstrom dieselben Gleichungen benutzen, die Walter aufgestellt hat.<sup>1)</sup> Der Schließungsstrom steigt nach einer logarithmischen Curve an. Die Zeit, die der Strom braucht, bis Oeffnung eintritt, ist um so kleiner, oder der Unterbrecher arbeitet um so schneller, je größer die Betriebsspannung, je kleiner der Selbstinductionscoefficient der primären Rolle und der gesammte Widerstand ist. Den Hauptantheil an der Normirung dieser Zeit haben aber die beiden ersten Größen. Dagegen muß nach dem eben angeführten Satze über die Oberfläche des Anodendrahtes die Zahl der Unterbrechungen dieser umgekehrt proportional sein.

Die Ursache der Unterbrechungen ist nun zuerst die starke Erwärmung der Flüssigkeit in Folge ihres hohen Widerstandes. Die Flüssigkeit kommt von einer gewissen Stromstärke an zum Sieden und umhüllt die Anode fast momentan mit Wasserdampf, wodurch die Unterbrechung eintritt. Nun hat d'Arsonval<sup>2)</sup> die Behauptung aufgestellt, die Dampfbildung werde dadurch hervorgerufen, daß der Platindraht zu glühen anfängt. Dem gegenüber constatirten Voller und Walter sowohl durch Beobachtung mit dem Auge, als auch mit dem Spectroskop, daß ein Glühen nicht eintritt. Wenn, wie bei fehlender Selbstinduction im Stromkreise, in einigen Fällen ein schwaches Glühen der Anode vorkommt, so ist dies nicht die Ursache, sondern die Folge der Wasserdampfbildung. An den Grenzen der Wasserdampfschicht herrscht so hohe Spannung, daß die Elektricität in einer dem elektrischen Lichtbogen ähnlichen Form übergeht und dadurch die Anode in's Glühen kommt. Die den Wasserdampf erzeugende Wärme geht überhaupt nicht vom Draht aus, sondern entsteht direct in der Flüssigkeit in Folge des hohen Widerstands, den diese besitzt. Dafür spricht auch, daß der Unterbrechung stets ein Geräusch „wie von siedendem Wasser“ vorausgeht und daß in der Flüssigkeit starke Schlierenbildung auftritt. Außerdem treten alle diese Erscheinungen bei derselben Oberfläche des Drahtes auch stets bei derselben Stromstärke auf und sind von der angewandten Betriebsspannung ganz unabhängig.

Die durch die normale Elektrolyse abgeschiedene Gasmenge begünstigt allerdings die Wasserdampfbildung. Dafür spricht

1) S. d. Jahrb. Bd. 34. S. 178. 1898.

2) Compt. Rend. Bd. 128. p. 529. 1899.

auch, daß bei umgekehrter Schaltung der Zelle die Unterbrechung bei viel kleineren Stromstärken beginnt, entsprechend der doppelt so großen entwickelten Gasmenge. Trotzdem kann dieß nicht die alleinige Ursache sein, denn für die normale Elektrolyse ist keine andere Erklärung zu finden, als daß an der Anode eine Zersetzung des Wasserdampfes stattfindet, die entweder auf directe Elektrolyse durch die zwischen den beiden Grenzen der Dampfschicht herrschende hohe Spannung, oder durch die hohe Temperatur, die bei den Funkenentladungen hervorgerufen wird, bewirkt wird.

Eine Untersuchung des Vorgangs mit der Braun'schen Röhre ergab ebenfalls bemerkenswerthe Aufschlüsse. Bringt man die Röhre in das Feld des Inductionsapparats, so erhält man die Aenderung dieses magnetischen Feldes. Will man die Aenderungen des primären Stroms für sich allein beobachten, so hat man den Strom durch eine kleine Hülfsrolle ohne Eisenkern zu schicken und deren Feld auf die Röhre einwirken zu lassen. In dieser Weise wurde die Wirkung des Unterbrechers mit und ohne Funkenübergang an der sekundären Rolle untersucht.

Findet kein sekundärer Funkenübergang statt, so steigt der Primärstrom in einer logarithmischen Linie auf, behält nach einer kleinen, unregelmäßigen Schwankung während einer verhältnißmäßig langen Zeit einen constanten Werth und fällt, sobald der Deffnungsstrom beginnt, schnell und geradlinig ab. Man sieht, daß der Strom zunächst logarithmisch bis zu einem Maximalwerth ansteigt, der sich nach dem Ohm'schen Gesetz aus Betriebsspannung und Gesamtwiderstand berechnet. Wenn dieser Werth erreicht ist, erfolgt die Unterbrechung aber nicht sofort, sondern es dauert eine gewisse Zeit, bis die den Anodendraht umgebende Flüssigkeit auf den Siedepunkt erhitzt ist. Erst dann wird der Strom unterbrochen. Würde die Unterbrechung durch Elektrolyse erfolgen, so müßte sie in dem Moment eintreten, in dem der Strom den Maximalwerth erreicht hat.

Die Curve fällt wieder bis zur Nulllinie, es muß also die Dampfschicht wieder zerstört sein, was nach der Meinung Vollemer's und Walter's durch die an der Unterbrechungsstelle auftretende primäre Deffnungsspannung geschieht. Die Größe derselben wird durch Schnelligkeit und Tiefe des Abfalls des magnetischen Feldes bestimmt. Der abfallende Ast der magnetischen Curve reicht, wenn kein sekundärer Funkenübergang stattfindet,

bis zur Nulllinie, die Stromcurve setzt daher an der Nulllinie wieder ein, ohne mit dem abfallenden Ast gemeinsame Theile zu besitzen.

Findet aber Funkenübergang in der sekundären Rolle statt, so reicht die magnetische Curve nicht bis zur Nulllinie herunter. Der nach dem Eintreten des Funkens in der sekundären Rolle auftretende Strom erhält offenbar das magnetische Feld aufrecht. Die Stromcurve fällt jetzt auch bis zur Nulllinie, der wieder aufsteigende Ast des der Unterbrechung folgenden Schließungsstroms hat aber ein Stück mit der abfallenden Curve gemeinsam.

In Folge des tieferen Abfalls der magnetischen Curve ohne sekundäre Funken muß nun die Deffnungsspannung in diesem Falle größer sein, als mit sekundärer Funkenbildung, was durch Messungen mit einem Hydrazvoltmeter bestätigt wird. Daher ist auch im ersten Falle die an der Unterbrechungsstelle entwickelte Gasmenge kleiner wenn keine sekundären Funken übergehen als wenn dieser Uebergang eintritt.

Es wird hiermit klar, daß der Unterbrecher mehr Energie verzehrt als die älteren Unterbrecher und daß er keines Condensators bedarf. Denn die Energie wird jetzt, außer zu den sonst verlangten Leistungen auch noch zur Wasserdampfbildung gebraucht, und der Deffnungsfunkte, der sonst durch den Condensator unschädlich gemacht werden muß, wird sogar dadurch nützlich, daß er den Wasserdampf wieder zerlegt und dadurch erst den Stromschluß ermöglicht.

Zu ähnlichen Resultaten kommen eine ganze Reihe anderer Gelehrter. So hat zunächst Blondel<sup>1)</sup> die Entladungen mit einem Oscillographen untersucht. Auch er weist das Fehlen von Schwingungen nach, und ist der Meinung, daß bei der Untersuchung die Anode in Folge von Polarisirung einen Condensator bildete. Die Energie, welche bei der Deffnung des Stroms frei wird, ladet diesen Condensator bis auf sehr hohe Potentiale, es bildet sich eine Lichtbogenentladung, die den Condensator wieder zerstört und Contacte zwischen Anode und Flüssigkeit herstellt. Es ist das also dieselbe Anschauung wie bei Voller und Walter.

Ebenso ist Armagnat<sup>2)</sup> schon früher auf Grund von

1) Compt. Rend. Bd. 128. p. 877. 1899.

2) L'éclairage électr. Bd. 7. p. 117. 1896. Compt. Rend. Bd. 123. p. 23. 1896. Ebenas. Bd. 128. S. 988. 1899.

Curvenuntersuchungen zu der Meinung gelangt, daß Schwingungen nicht auftreten. Seine Erklärung stimmt ebenfalls mit der angegebenen völlig überein.

Kallir und Eichberg<sup>1)</sup> haben sehr eingehende Untersuchungen über den Betrieb des Unterbrechers im Wechselstromnetz und sein Verhalten bei verschiedener Betriebsstromstärke vorgenommen. Auch sie kommen zu einer rein mechanischen Erklärung, ohne Resonanzerscheinungen zu Hülfe zu nehmen.

**Elektrische Entladungen.** — Bekanntlich folgt eine elektrische Entladung in verdünntem Gase, die sich entweder als rothviolettcs Funkenband oder in Form von Kathodenstrahlen darstellen kann, den Gesetzen nach welchen ein beweglicher Stromleiter vom Magneten abgelenkt wird. Lecher<sup>2)</sup> hat Versuche beschrieben, durch welche man mit Benutzung des Wehnelt'schen Unterbrechers diese Erscheinungen sehr schön zeigen kann.

Der mit dem Wehnelt'schen Unterbrecher erzeugte Funken ähnelt einem elektrischen Lichtbogen, er ist außerdem gerichtet, denn er entsteht durch Unterbrechung des Primärstroms. Man hat es daher mit einem äußerst biegsamen Leiter zu thun, in dem der Strom in bestimmter Richtung fließt.

Daß eine Stromrichtung da ist, geht aus folgendem Versuche hervor. Läßt man den Funken zwischen zwei dünnen Drahtelektroden überschlagen, so erglüht die positive Elektrode bis zu einer Ausdehnung von ungefähr 3 cm und schmilzt vorn zu einer Metallperle zusammen. Beim Commutiren kehrt sich auch die Erscheinung um. Der Strom zeigt also eine einseitige Erwärmung der Elektroden.

Benutzt man den Funken zur Demonstration der Bewegung eines Leiters im magnetischen Felde, so ist zu beachten, daß er nicht vollkommen biegsam ist, sondern eine gewisse Steifigkeit besitzt, oder, wie sich Lecher ausdrückt, daß der Funken eine „richtende Kraft“ hat. Ferner steigt durch die Erhitzung des Funkens heiße Luft auf, und beeinflusst seine Richtung.

Läßt man z. B. den Funken zwischen zwei conisch zugefeilten 8 mm dicken Messingdrähten übergehen, die man horizontal ein-

1) Ztschr. f. Elektrotechnik. Wien. Heft 16. 1899.

2) Wied. Ann. Bd. 68. S. 623 1899.

ander gerade gegenüberstellt, so ist der Funke nur in der Mitte etwas nach oben gebogen und sonst fast gerade horizontal. Durch veränderte Stellung der Spitzen kann man sehr merkwürdige Funkenformen erhalten. Stellt man z. B. die eine Spitze vertical nach oben gerichtet, die andere seitlich darüber aber horizontal gerichtet auf, so bildet der Funken einen scharfen rechten Winkel. Stellt man beide Spitzen parallel nach oben gerichtet, so erhält man eine Art von gothischem Spitzbogen.

Nimmt man zwei mäßig gegen einander geneigte Drähte, die in einer Verticalebene liegen, und nach unten convergiren, so setzt der Funken unten an der engsten Stelle ein, und läuft durch den Luftstrom getrieben hinauf. Ist der Luftstrom sehr stark, so wird der Funken oben ausgeblasen und setzt unten wieder ein.

Bringt man diese letzte Combination in ein magnetisches Feld, und liegt letzteres so, daß durch die Kraftlinien die Funkenbahnen hinauf gedrückt werden, so wandert der Funken so rasch hinauf, reißt ab und setzt wieder ein, daß das Ganze eine breite flammende Fläche darstellt. Schwächt man den Funken, so löst sich die Flamme in zarte nach aufwärts wogende Streifen auf. Kehrt man den Strom im Magneten um, so bleibt die Flamme unten.

Als Analogie zum Barlow'schen Mädchen kann folgender Versuch angesehen werden. Die eine Leitung des sekundären Stroms geht isolirt durch die Bohrung des Magnetpolschuhs und endet in einer Scheibe mit abgerundeten Ranten. In derselben Ebene liegt ein der Scheibe concentrischer Drahttring als zweite Elektrode. Ist der Magnet nicht erregt, so geht der Funken vertical nach oben. Ist der Magnet dagegen erregt, so sieht man ein ganzes Rad mit rotirenden gekrümmten Lichtspeichen, die das Rad in großer Zahl bedecken. Der Anblick ist ähnlich dem bekannten Feuerwerksrädern. Commutiren des Stroms im Magneten ändert den Sinn der Drehung, ebenso wie Commutiren des primären Stroms. Der Versuch geht jedoch besser, wenn der äußere Ring den positiven Pol bildet.

Stellt man auf den einen Magnetpol einen Eisencylinder und stürzt darüber ein möglichst knapp anliegendes Batterieglass, so kann man zeigen, wie sich der Funken spiralig um einen Magneten windet. Zu diesem Zweck wird in  $\frac{1}{3}$  Höhe ein Drahttring als Elektrode um das Glas gewickelt, oben über dem Cylinder

liegt eine Metallscheibe genau centrisch als andere Elektrode. Die Funkenbahn ist vertical mit der Glaswand. Sowie der Magnet erregt wird, beschreibt der Funke eine Cylinderfläche im richtigen Sinne um den Magneten rotirend. Nimmt man den Draht ring weg und nähert dem Cylinder eine Kugel als Elektrode, während man statt der Metallscheibe eine andere Kugel benutzt, die man an einem Glasstab in der Hand hält, so biegt sich der Funken spirällich um den Magneten.

Mann kann auch den Polschuh selbst zu der einen Elektrode machen und erhält dann die bizarrsten Formen. Der Polschuh habe eine große Durchbohrung (6 cm Durchmesser) deren Axe den Kraftlinien parallel sei. In dieser Axe liege die zweite Elektrode, eine kleine Kugel. So lange diese Elektrode außerhalb des Polschuhs ist, springt der Funke in spiräliger Windung gegen die Kante des Hohlraums.

M. Töppler hat die von ihm früher schon als „Büschellichtbogen“<sup>1)</sup> beschriebenen Erscheinungen im Magnetfelde untersucht<sup>2)</sup>. Als Kathode diente eine stumpfe Messingspize; in die Zuleitung zu dieser war ein großer Wasserwiderstand (ca. 5 Millionen Ohm) geschaltet. Ihr gegenüber stand eine gut isolirte Schieferplatte zu der der positive Strom durch einen aufgeklebten Stanniolstreifen geleitet wurde. Der Büschellichtbogen, der von der Messingspize ausging, passirte den Zwischenraum zwischen den zwei parallelepipedischen Polschuhen eines starken Elektromagneten. Die Erscheinungen wurden photographirt. Im Magnetfelde ist die Bahn der Entladung abgelenkt und zwar wiederum nach dem Gesetz der Wirkung eines Magnetfeldes auf einen beweglichen Stromleiter. Die einzelnen Schichten rücken im Magnetfelde dichter nach der Kathode zusammen. Ist das Magnetfeld sehr stark, so scheinen die einzelnen Schichten deformirt. Sie sind schräg zur Bahn gestellt. Die ganze Erscheinung wird unruhig und flackerig. Das magnetische Feld erschwert überhaupt eine scharfe Schichtenbildung. Die Spannungsdifferenz der Elektroden scheint im magnetischen Felde unter sonst gleichen Umständen zuzunehmen.

Wählt man die von der Influenzmaschine gelieferte Strom-

1) S. dies. Jahrb. Bd. 34. S. 192. 1898. Bd. 35. S. 151. 1899.

2) Wied. Ann. Bd. 69. S. 68 1899.

stärke derart, daß dieselbe soeben hinreicht, um den Büschellichtbogen in unmagnetischen Felde dauernd zu erhalten, so verwandelt sich dieser sofort in einen Funkenstrom, sobald das Magnetfeld im Schlagraum erregt wird.

Wenn man den Funken einer Batterie innerhalb einer theilweise entleerten Luftpumpenglocke übergehen läßt, so bemerkt man eine plötzliche Druckerhöhung, welche beim Öffnen des Stroms ebenso rasch wieder verschwindet. Der Ausschlag des Manometers ist so bedeutend, daß er sich nicht mehr durch Erwärmung erklären läßt. Es bleibt also nur übrig, ihn als Folge der Druckerhöhung in der Funkenbahn anzusehen. Dafür sprechen eine Reihe von Untersuchungen anderer. So sind namentlich aus Beobachtungen *Humphreys'*, der nachwies, daß bei Bogenspectren die Linien sich nach Roth verschieben, wenn der Bogen in Gasen von höherem Druck überspringt, Schlüsse gezogen worden, daß der Druck im Funken 24 bis 30 Atmosphären beträgt.

Nun haben *E. Haschek* und *H. Maché*<sup>1)</sup> die Frage eingehender untersucht. Sie ließen den Funken in einer Glaskugel überspringen, die Rohransätze besaß, durch welche man sie auspumpen konnte. In einem Schliff konnte ein ca. 1 m langes Rohr eingesetzt werden, das in ein Gefäß mit Quecksilber oder Vaselinöl tauchte, und als Manometer diente. Die Elektroden konnten beliebig genähert werden. Zu den Elektroden wurde der Strom eines Hochspannungstransformators geleitet, außerdem konnten parallel zur Funkenstrecke Capacitäten eingeschaltet werden.

Läßt man den Funken übergehen, so zeigt das Manometer eine Druckerhöhung an, die sofort fast vollständig zurückgeht, wenn man den Funkenstrom einstellt. Diese Druckerhöhung wird als Folge der Druckerhöhung im Funken selbst anzusehen sein. Der Funke rußt durch die plötzlich eintretende Drucksteigerung eine Kugelwelle hervor, die sich mit der Schallgeschwindigkeit fortpflanzen wird. Da die Gesamtenergie des fortgepflanzten Drucks dieselbe bleibt, so wird der Druck auf die Flächeneinheit mit der Oberfläche der Kugelwelle im umgekehrten Verhältniß stehen. Wenn man den letzteren messen kann, und die Oberfläche des Funkens sowie den Radius der Kugelwelle kennt, so wird man den Druck im Funken berechnen können. Durch Messungen

1) *Wied. Ann. Bd. 68. S. 740. 1899.*



in verschiedenen Glasugeln wurde gefunden, daß berechnete und gemessene Drücke genügend genau übereinstimmten. Vorausgesetzt ist dabei, daß der Funke klein genug ist, um Kugelwellen zu erzeugen. Dies war der Fall, da über 3 mm Funkenlänge nicht hinausgegangen werden konnte. Auch muß man einen Funkenstrom verwenden, da wegen der Trägheit der Manometerflüssigkeit, diese der Druckänderung eines einzigen Funkens nicht rasch genug folgt. Je größer die Zahl der Funken in der Sekunde ist, um so genauer wird dieser Werth sein. Die Messung der Oberfläche des Funkens geschah auf photographischem Wege. Der Funke wurde in vierfacher Vergrößerung photographirt und seine Oberfläche auf der Photographie ausgemessen.

Verändert sich die dem Funken parallel geschaltete Capacität, so wächst der Funkendruck mit dieser bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen. Dieses Maximum betrug bei 2 mm Funkenlänge zwischen Messingstiften von 3 mm Durchmesser, einem Druck von 695 mm Quecksilber und 7.5 Amp. und 100 Volt primärer Stromstärke bezw. Spannung 51 Atmosphären.

Von der Größe der Funkenstrecke schien der Druck im Funken nicht abhängig zu sein.

Vermindert man den Druck in der Kugel, so nimmt der Funkendruck stark ab.

Ebenso wurde ein Einfluß des Gases bemerkt, in welchem der Funken übersprang. In Kohlensäure war der Funkendruck am größten, etwa dreimal so groß als in Luft.

Das Material der Elektroden hatte ebenfalls einen Einfluß. Bei einer Capacität von 750 m und etwa 5800 Volt Spannung im sekundären Kreise ergaben sich folgende Werthe.

Material	Funkenlänge	Druck
Gaskohle . . . . .	3 mm	124 Atm.
Eisen . . . . .	3	79
Messing . . . . .	3	64
Zink . . . . .	2.6	44
Kupfer . . . . .	2.5	33

Diejenigen Substanzen, welche einen hohen Funkendruck liefern, zeigen auch eine große elektromotorische Gegenkraft im Gleichstrombogen.

Uebrigens zeigte auch der Gleichstrombogen eine Druck-

steigerung, aus welcher auf eine intermittirende Entladung geschlossen werden kann. Auch Rantor <sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß ein Gleichstrom, der in verdünnter Luft zwischen zwei Aluminiumelektroden übergeht, eine Branly'sche Röhre erregt, also jedenfalls oscillatorisch ist.

Eine sehr sonderbare Erscheinung bei Entladungen hat Fomm <sup>2)</sup> beschrieben, es ist ihm nämlich gelungen, elektrische Abbildungen von Hölzern zu erhalten.

Zunächst lassen sich Lichtenberg'sche Figuren, allerdings natürlich nicht dauernd, in Del herstellen. Man gießt auf eine Glasplatte, die man auf Stanniol legt, eine dünne Schicht Schmieröl (gewöhnliches Maschinenöl für Gasmotoren) und setzt in die Mitte die Spitze eines Metallstabes, den man mit dem positiven Pol der Influenzmaschine verbindet, der negative ist abgeleitet. Wenn die Maschine in Thätigkeit ist, so schießt das Del nach allen Seiten auseinander, eine strahlenförmige Figur bildend. Je größer die Spannung und je dünner die Glasplatte, um so größer werden die Figuren. Im Dunkeln sieht man von der Spitze des metallischen Zuleiters blaue Büschel nach allen Richtungen schießen, die man ohne Weiteres photographiren kann, wenn man eine photographische Platte mit der Glasseite auf ein zur Erde abgeleitetes Stanniolblatt legt und die metallische Spitze auf die Schichtseite setzt. Schon nach wenigen Sekunden ist die Platte entwickelungsfähig.

Auf isotropen Stoffen breiten sich die Strahlen nach allen Seiten aus. Sind dagegen die Körper anisotrop, so erhält man andere Entladungsformen. Bei Holz oder ein- oder zweiaxigen Krystallen werden die Figuren elliptisch. Schneidet man Holz senkrecht zur Faserrichtung und setzt die Metallspitze im Kern auf, so wird die Figur kreisförmig, bei jedem anderen Schnitt erhält man elliptische Formen, deren große Axe senkrecht zur Faserrichtung steht.

Legt man auf ein Stanniolblatt eine wenige Millimeter dicke, sehr trockene Holzplatte und bedeckt letztere so mit sehr empfindlichem Papier (Eastman paper), daß die Papierseite dem Holze zugewandt ist, die Schichtseite von der elektrischen Spitze berührt

1) Wied. Ann. Bd. 67. S. 481. 1899.

2) Wied. Ann. Bd. 69. S. 479. 1899.

wird, so zeigt sich auf dem Papier eine Figur, die aus Strahlen besteht, deren Ausgangspunkt die Spitze ist. Ist die Schnittrichtung senkrecht zur Wachstumsrichtung, so ist die Figur kreisförmig begrenzt, die Strahlen sind also gleich lang. Dagegen ist die Begrenzung der Figur bei jeder anderen Schnittrichtung elliptisch. Außerdem prägt sich noch die Structur des Holzes aus.

Das Holz wird mit Glaspapier fein geschliffen. Auf das Holz wird empfindliches Papier, mit der Schichtseite dem Holze zugekehrt, gelegt. Das Ganze legt man auf ein zur Erde abgeleitetes Stanniolblatt. In einer Entfernung von 5 cm darüber befindet sich die metallische Spitze, welche jetzt besser mit dem negativen Pol der Influenzmaschine verbunden wird, der positive Pol ist zur Erde abgeleitet. Nach etwa 1 Minute ist das Papier genügend exponirt und liefert ein kräftiges Bild beim Entwickeln. Die Jahresringe sind deutlich abgebildet, überhaupt wird die Structur des Holzes deutlich sichtbar. Das Papier wird durch die der Spitze entströmende Elektrizität negativ geladen. Zwischen Papier und der Holzplatte befindet sich eine dünne Luftschicht, welche blau und photographisch wirksam luminescirt. Diese Luminescenz ist an den Jahresringen am bedeutendsten und daher auch die photographische Wirkung hier am stärksten. Nimmt man ein seidenes Tuch oder ein feinmaschiges Drahtnetz, so sieht man die Holzstructur deutlich abgebildet, da sie sich durch verschieden starkes Leuchten verräth.

Die elektrische Photographie stimmt nicht immer mit dem optischen Bilde überein. Es spielt der stoffliche Inhalt der Holzfasern eine Hauptrolle. Bei Eichenholz z. B. erscheinen die Markstrahlen hell, bei Buchenholz dunkel, die Jahresringe dunkel, während die Markstrahlen dem Auge bei beiden Hölzern hell erscheinen. Die Markstrahlen des Eichenholzes sind arm an Stärkekörnern, die des Buchenholzes reich an solchen.

Legt man auf das Holz ein Blatt gewöhnliches Papier und sieht, während die Influenzmaschine im Gang ist, ein feines Pulver (Mennige, Graphit) darauf, so erscheint die Holzstructur sofort, da sich das Pulver hauptsächlich auf den Jahresringen lagert.

Himstedt<sup>1)</sup> hat nachgewiesen, daß eine Platte, welche

1) S. d. Jahrb. Bd. 31. S. 204. 1895.

einer mit dem einen Pole eines Teslatransformators verbundenen Spitze gegenübergestellt wird, so daß Funken nicht mehr überspringen, sich in Luft oder Sauerstoff stets positiv, in allen anderen Gasen stets negativ ladet. Die Richtung des primären Stroms ist gleichgültig, ebenso welcher Pol des Teslatransformators benutzt wird. Wessendonck<sup>1)</sup> und Pflüger<sup>2)</sup> haben diese Resultate bestätigt. Jetzt hat Himstedt zu diesen Untersuchungen neue hinzugefügt.<sup>3)</sup> Pflüger hat nämlich auf eine Unsymmetrie hingewiesen, die beim Commutiren des primären Stroms eintritt. Er fand, daß die Elektricitätsmengen, welche ausgestrahlt werden, bei dem einen Pol bedeutend größer sind als bei dem andern, oder daß man, wenn man nur den einen Pol ausstrahlen läßt, sehr verschiedene Mengen ausgestrahlter Elektricität erhält, wenn man den Primärstrom commutirt.

Dem gegenüber betont Himstedt, daß diese Unterschiede nur dann bedeutend sind, wenn in der Anordnung eine Unsymmetrie vorhanden ist. Er bildet den primären Stromkreis aus einer Accumulatorenbatte, dem Quecksilberunterbrecher und der primären Spule. An die Secundärspule sind parallel geschaltet eine Funkenstrecke zwischen Zinkstäben und zwei Condensatoren, welche durch einen Commutator beliebig mit dem einen oder mit dem andern Pol verbunden werden können und deren andere Belege zur primären Spule des Teslatransformators führen. Die Enden der sekundären Teslaspule liegen in Oel. An diese Enden können zwei genau gleiche, in Paraffin eingeschmolzene Drähte angeklemt werden. Bei dem einen Draht ragt aus der Paraffinhülle die Spitze eines 0.5 mm dicken Platindrathes heraus. Dieser Spitze gegenüber ist eine isolirte Scheibe von 10 cm Durchmesser aufgestellt. Sie ist mit der einen Belegung eines Condensators von 0.05 Mikrofara verbunden, dessen andere Belegung in Erde gelegt ist. Die Ladung dieses Condensators wird mit dem Quadrantenelektrometer gemessen.

Eine Unsymmetrie kann nun herrühren von dem Inductorium, von den beiden Condensatoren im sekundären Stromkreis des Inductoriums oder endlich von dem Teslatransformator.

1) Naturwiss. Absh. Bd. 10. S. 401. 1895.

2) Wied. Ann. Bd. 60. S. 768. 1897.

3) Wied. Ann. Bd. 68. S. 294. 1899.

Thatsächlich läßt sich nachweisen und ist auch bereits von Oberbeck<sup>1)</sup> gefunden worden, daß durchaus nicht immer die Spannungen an den beiden sekundären Polen des Inductoriums entgegengesetzt gleich sind. Um das zu erreichen, muß das Inductorium sehr gut symmetrisch gebaut sein. Ist Unsymmetrie vorhanden, so ist auch die Ausstrahlung an den beiden Polen (in Zukunft mit  $R$  und  $L$  bezeichnet) erheblich verschieden. Dasselbe ließ sich für die Condensatoren nachweisen. Waren diese gleich, so ergab sich  $\frac{R}{L} = 0.92$ . War aber die erste Capacität  $C_1$  doppelt so groß wie die andere  $C_2$ , so erhielt man  $\frac{R}{L} = 5.0$ , war dagegen  $C_1$  und  $C_2 = 1 : 2$ , so war  $\frac{R}{L} = 0.24$ .

Um symmetrische Teslatransformatoren zu erhalten, wurde die sekundäre Spule gegen die primäre so lange verschoben, bis  $R = L$  war. Verschoß man dann die sekundäre Spule um 2 cm nach links, so war  $\frac{R}{L} = 1.50$ , verschoß man sie um ebenso viel nach rechts, so war  $\frac{R}{L} = 0.70$ .

Wurde die Symmetrie gewahrt, so war der Unterschied zwischen  $R$  und  $L$  unter 10 0/0. Man kann aber dann, ohne an der ganzen Anordnung etwas zu ändern, nur durch Aenderung der primären Stromstärke des Inductoriums es erreichen, daß einmal  $R > L$ , das andere Mal  $R < L$  war. Es wird dafür eine Erklärung gegeben, auf die hier nicht weiter eingegangen werden kann.

Ferner ist schon früher gezeigt worden, daß die Ausstrahlung der positiven Electricität in einem Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff ein Maximum erreicht, wenn das Mischungsverhältniß der Zusammensetzung der Luft entspricht. Diesen Umstand aufzuklären ist nicht gelungen.

Dagegen hat sich bei diesen Versuchen ergeben, daß die Art der Entladung von der Entfernung der Platte von der Spitze abhängt. Stellt man die Platte zunächst in solche Entfernung, daß eben keine Funken mehr von der Spitze auf sie übergehen, und entfernt sie dann langsam, so beobachtet man eine immer schwächer

1) Wied. Ann. Bd. 64. S. 199. 1897.

werdende Ladung. Durch vorsichtiges Zurückziehen kann man es dahin bringen, daß die Scheibe gar nicht mehr geladen wird. Zieht man nun noch weiter zurück, so wird die Ladung der Scheibe negativ. Schon daraus, noch deutlicher aber durch geringe Verschiebungen nach der einen oder der andern Seite, zeigt sich, daß selbst dann, wenn die Platte keine Ladung mehr aufweist, noch Ausstrahlungen erfolgen. Nur ist in diesem Falle die positive Ausstrahlung gleich der negativen. Man kann also je nach der Entfernung durch die Ausstrahlung desselben Teslapols die Scheibe positiv, gar nicht oder negativ laden. Die folgende Zahlenreihe macht dies deutlich.

Entfernung von der Spitze:

6 mm    7    8    9    10    11    12    25    50

Skalenausschlag des Elektrometers:

+120 +100 +51  $\pm 0$  -8 -32 -30 -20 -5

56 Skalentheile entsprechen einem Volt. Eine zwischen Spitze und Platte gestellte Glas- oder Ebonitscheibe hebt die Ladung auf, ebenso ein Oeltröpfchen, das an die Spitze gehängt wird. Läßt man längere Zeit (bis zu einer Minute) ausstrahlen, so konnten die Ladungen, nachdem das Inductorium ausgeschaltet war, mit dem Elektroskop untersucht werden.

Verwandte man eine Platte, die in der Mitte eine Oeffnung von 4 cm Durchmesser besaß, und stellte hinter dieser eine zweite isolirte Scheibe auf, so gelang es, die erste positiv, die zweite negativ zu laden. Die Spitzen waren sehr mannigfaltiger Gestalt und aus verschiedenem Material. Ihre Dicke schwankte zwischen 0.02 mm und 1.5 mm. Sie waren aus Platin oder Stahl (Nähnadeln, Stricknadeln). Ferner wurde die Erscheinung beobachtet bei verschiedenen Teslaspulen, verschiedenen Condensatoren, verschiedenen Inductoren, wie bei der Influenzmaschine.

Die Erscheinungen werden verständlich, wenn folgende beiden Annahmen gemacht werden.

1. Von einer Spitze, welche auf dem Pole eines Teslitransformators angebracht ist, wird in Luft mehr positive als negative Elektricität ausgestrahlt.

2. Die von einer solchen Spitze ausgestrahlte negative Elektricität vermag sich weiter in den Raum hinaus fortzupflanzen als die positive Elektricität.

Zur Stütze der zweiten Annahme mag angeführt sein, daß die Ausstrahlung der negativen Elektricität aus einer Spitze bei kleinerem Potential anfängt, als die der positiven. Ferner findet man, daß eine Scheibe bei gleicher Ladung der ausstrahlenden Spitze in einer bis zu 50 % größeren Entfernung von der Spitze aufgestellt werden kann, wenn sie negativ geladen ist, als bei positiver Ladung, wenn die Scheibe eben keine Ladung mehr zeigen soll.

Die geschilderten Erscheinungen erklären sich nun ganz zwanglos. Steht die Scheibe sehr nahe an der Spitze, so gelangen fast die ganzen aus letzterer ausgestrahlten Elektricitätsmengen bis zur Scheibe. Da mehr positive als negative Elektricität ausgestrahlt wird, so wird die Scheibe positiv geladen. Rückt man die Scheibe von der Spitze weiter ab, so gelangen zu ihr immer kleinere Bruchtheile der ausgestrahlten Elektricitätsmengen, etwa  $+\alpha\varepsilon_p$  und  $-\beta\varepsilon_n$  ( $\varepsilon_p$  positive,  $\varepsilon_n$  negative ausgestrahlte Elektricitätsmenge). Da nun  $\varepsilon_p > \varepsilon_n$  und da  $\alpha$  mit der Entfernung schneller abnimmt wie  $\beta$ , so ist klar, daß je nach der Entfernung  $+\alpha\varepsilon_p - \beta\varepsilon_n$  entweder positiv, Null oder negativ sein kann.

Schließlich wurde die Ausstrahlung in verschiedenen Gasen untersucht. Die Spitze befand sich dabei in einem Glasgefäß, das evacuirt und mit verschiedenen Gasen gefüllt werden konnte. Auf dem Boden des Gefäßes war Quecksilber, das durch einen Kautschukschlauch mit einer Quecksilberflasche in Verbindung stand und dessen Oberfläche je nach Bedarf gehoben oder gesenkt werden konnte.

Bei Sauerstoff zeigte sich ohne Schwierigkeiten das gleiche Verhalten wie bei Luft. Bei Stickstoff wurde ebenfalls dieselbe Erscheinung beobachtet. Entgegengesetzt zu seinen früheren Resultaten fand Himstedt, daß auch hier eine Entfernung existirte, bei der das Quecksilber keine Ladung erhielt. Sogar bei Wasserstoff konnte, allerdings mit etwas mehr Mühe, dasselbe beobachtet werden. Die Entfernung für die Nullladung war nur mit großer Sorgfalt einzustellen, da es sehr oft vorkam, daß Funken übersprangen, ehe diese Entfernung erreicht war. Aber es gelang doch in vielen Fällen. Also zeigt sich jener Verlauf, der bei Luft beobachtet wurde, bei allen Gasen. Nur lassen sie sich in zwei Gruppen theilen, die sich nur quantitativ unterscheiden. Die erste

Gruppe bilden Luft und Sauerstoff, bei welchen ohne Mühe starke positive Ladungen erscheinen, die zweite Gruppe wird gebildet aus Wasserstoff, Leuchtgas, Stickstoff, Kohlensäure; man erhält bei ihr im Allgemeinen negative Ladungen, doch gelingt es bei sorgfältiger Einstellung, auch die Ladung Null und positive Ladungen zu erhalten.

Die Stärke der Ladung ist von der Zeit des Ausströmens abhängig, wenn diese in geschlossenem Raume erfolgt. Bei frisch eingefüllter Luft erhielt man 185 Skalentheile Ausschlag. Ließ man 6 Minuten strahlen, während die Scheibe an Erde gelegt war, und isolirte dann die Scheibe, so zeigte sie unter sonst gleichen Verhältnissen nur 172 Skalentheile, nach 10 Minuten 161, nach 1 Stunde 107, nach 10 Stunden 7 Skalentheile. Füllte man wieder frische Luft ein, so erhielt man wieder 179 Skalentheile. Ließ man in dem Raume Funken überspringen, so erfolgte die Abnahme viel schneller. Viel geringer ist die Verminderung in Leuchtgas, in Kohlensäure und in Sauerstoff. In Wasserstoff fand eine solche Abnahme nicht statt.

Ueber Glimmlichtererscheinungen im hochfrequenten Wechselstrom hat Ebert eine Abhandlung veröffentlicht<sup>1)</sup>, die den Zweck hat, in der Nähe der Kathode Veränderungen des Gases zu constatiren, welche noch eine kurze Zeit nach Ablauf der eigentlichen Entladung bestehen bleiben. Wenn man jetzt immer mehr dazu neigt, das Glimmlicht als eine Art Fluorescenz- oder Phosphorescenzerscheinung des Gases anzusehen, so hätte man es hier mit unsichtbaren Nachwirkungen zu thun, welche die späteren Entladungen beeinflussen.

Es wurden Wechselströme mit 800—1000 Wechseln in der Sekunde verwendet. Diese wurden durch einen Gleichstrom-Wechselstromumformer, Typus G. Hummel, erzeugt, der auf einem kleinen Igeltransformator arbeitete. Durch hier nicht näher zu besprechende Meßmethoden wurden Spannung ( $V$  in Volt) und Stromstärke ( $J$  in Milliampère) im Hochspannungskreise bestimmt<sup>2)</sup>. Das Product  $\epsilon = V \cdot J \cdot 10^3$  (Watt) ließ den Gang des Energieconsums im Rohre verfolgen.

Die Nachwirkung der eben verflungenen Entladung auf die

1) Wied. Ann. Bd. 69. S. 372. 1895.

2) Näheres über den Hummel'schen Umformer und die Meßmethoden siehe Wied. Ann. Bd. 65. S. 761 1898.



folgenden äußert sich in verschiedener Weise. Sie hat aber immer den Charakter, als ob elektrisch geladene Partikelchen, etwa positiv geladene Ionen, längere Zeit in dem Raume, der vom negativen Glühlichte eingenommen war, sich zu erhalten vermögen.

Zunächst haben wir eine Erscheinung, die Ebert als Umkehr der Spannung, der Stromstärke und des Wattconsums bezeichnet. Wenn sich nämlich die freien positiven Ladungen, welche im Glühlicht nachgewiesen sind, eine Zeit lang erhalten, so findet von einem bestimmten Druck an bei rasch aufeinander folgenden Entladungen jede folgende das Gas nicht mehr in demselben Zustande vor, wie die erste. Dies tritt dann ein, wenn die geladenen Partikelchen nicht mehr rasch genug diffundiren, um einen vollkommenen Ausgleich herbeizuführen, d. h. wenn durch jede Entladung mehr freie Elektrizität auf das Gas übertragen wird, als sich in der Zwischenzeit durch Auswanderung der geladenen Theilchen aus der Umgebung der Kathode ausgleichen kann. Dann muß eine Rückwirkung auf die Entladungsspannung eintreten. Um die Verhältnisse klarer zu machen, sei hier eine Beobachtungsreihe angeführt.

#### Wasserstoff.

Druck p . . . .	4.43	2.49	2.15	1.06	0.88	0.58	0.47
Stromstärke J.	14.02	16.39	17.00	16.57	15.94	15.01	13.91
Spannung V.	742	641	588	592	648	698	784
Wattconsum E.	10.40	10.07	9.91	9.80	10.33	10.48	10.66

#### Luft.

Druck p . . . .	2.76	1.30	0.83	0.51	0.27	0.20
Stromstärke J.	12.61	15.76	15.94	15.39	13.49	12.37
Spannung V.	718	574	559	602	725	812
Wattconsum E.	9.05	9.06	8.93	9.27	9.77	10.06

#### Kohlensäure.

Druck p . . . .	3.92	1.21	0.91	0.88	0.52	0.33	0.22
Stromstärke J.	13.49	17.25	17.58	17.66	16.83	15.30	14.72
Spannung V.	815	598	596	596	659	748	831
Wattconsum E.	11.00	10.31	10.47	10.52	11.10	11.45	12.23

Die der „Umkehr“ entsprechenden elektrischen Daten sind durch fetten Druck hervorgehoben.

Bei verschiedenen Gasen tritt die Umkehr nahezu bei Drucken ein, die sich wie die mittleren freien Weglängen der Gas molecule verhalten. Dies zeigt folgende Tabelle.

	Umkehr= druck U	$\lambda$ für 760 mm in $\mu\mu$	$\frac{\lambda}{U}$
Wasserstoff . . . . .	1.80	185	103
Luft . . . . .	0.96	95	99
Kohlenoxyd . . . . .	0.99	98	99
Kohlensäure . . . . .	0.75	68	90

Da die freie Weglänge umgekehrt proportional dem relativen Gewicht, also auch dem Druck der Gase ist, so kann man sagen: die Umkehr im Gange von Stromstärke, Spannung und Wattconsum findet bei derselben Röhre in dem Momente der fortschreitenden Verdünnung statt, in welchem die mittlere freie Weglänge der verschiedenen Gase die gleiche geworden ist.

In weiten Röhren können sich die elektrischen Partikelchen weiter verbreiten als in engen, demnach muß in weiten Röhren die Umkehr erst bei stärkerer Verdünnung eintreten als in engen. Der Versuch bestätigt dies.

Ebenso muß ein größerer Abstand der Elektroden in gleich weiten Röhren auch erst bei tieferen Drucken eine Umkehr veranlassen als ein geringerer. Auch dies wurde nachgewiesen.

Sobald die Umkehr eintrat, gewann die Entladung ein ganzlich anderes Aussehen. Es traten nämlich sofort Schichten auf, während bis dahin die Entladung ungeschichtet war. Es zeigen sich also in längeren Röhren die Schichten nicht viel später als in kürzeren, wenn die Röhre gleich weit sind. Die beiden Erscheinungen, Umkehr und Schichtenbildung, machen ganz den Eindruck, als beruhten sie auf einer Art Stauwirkung. Ihr Sitz ist der Glühlichtraum, bis in den vorderen Saum desselben hinein. Daher wurde die Umkehr in einem Röhre untersucht, dessen eine Elektrode verschiebbar war, was mit der von Wood<sup>1)</sup> zuerst beschriebenen Einrichtung erreicht wurde. Es ergab sich, daß bei demselben Druck die Stromstärke um so größer wird, je näher die Elektroden einander kommen; die Spannung, sowie der Wattconsum werden kleiner. Bei großen Elektrodenabständen tritt die Umkehr bei viel tieferen Drucken ein als bei kleinen. Wenn bei Annäherung der beweglichen Elektroden auch die Spannung sinkt und die Stromstärke wächst, so geht dies doch um so langsamer

1) S. dies. Jahrb. Bd. 33. S. 154. 1897.

vor sich, je näher die Glühlichter aneinander rücken. Es findet eine Rückstauung statt, und bei Begegnung der Glühlichter, in der Nähe der Umkehrdrucke, kann die Spannungsabnahme in Folge der Annäherung sogar durch die von der Begegnung bedingte Spannungssteigerung überwunden werden, so daß die Spannung bei nahen Elektroden gleich oder sogar noch größer ist als diejenige bei größerem Elektrodenabstand. Analoges gilt für die Stromstärke.

Mittelsst einer kreuzförmig gestalteten Röhre wurde ferner nachgewiesen, daß die spannungssteigernde Wirkung vorhergehender Entladungen auch eintritt, wenn die zeitlich aufeinander folgenden Glühlichter denselben Gasraum senkrecht zu einander durchstrahlen.

Ein sehr merkwürdiger Versuch ist folgender. Zwei genau gleiche Röhren stehen unter einander und mit der Pumpe in Verbindung. Die vom Transformator nach den beiden Röhren führenden Drähte sind symmetrisch zu den Röhren angebracht, genau gleich lang und gleich dick, so daß sowohl die Röhren wie ihre Zuleitungen als identisch angesehen werden können. Thatsächlich wird auch bei höheren Drucken keine der Röhren bevorzugt, sondern es leuchtet bald die eine, bald die andere Röhre auf. Bei tieferen Drucken blieb die Entladung immer häufiger in dem Rohre, welches schon vorher geleuchtet hatte, da hier die Elektroden warm geworden waren und jede Entladung das Eintreten der nachfolgenden erleichtert. Näherte man sich dem „Umkehrdruck“, so blieb die Entladung sicher und ausnahmslos in einem und demselben Rohre, dessen Elektroden dadurch sehr heiß wurden. In dem Augenblick aber, wo man durch Beobachtung im rotirenden Spiegel sah, daß die äußersten Spitzen der Glühlichter nach einander von beiden Seiten her die Mitte des Rohres trafen, begann das andere Rohr regelmäßig mitzuleuchten. Die Entladung ging gleichzeitig durch beide Röhren. Es steigerte sich also offenbar in dem ersten Rohre bei Begegnung der Glühlichter die zur Entladung nöthige Spannung, so daß die Entladung auf das zweite, schlecht disponirte Rohr mit kalten Elektroden überspringt. Es entwickeln sich also elektromotorische Gegenkräfte im Rohre selbst und diese erhöhen die Spannung und setzen die Stromstärke herab. Das Auftreten dieser Gegenkräfte ist an den Moment gebunden, wo das Glühlicht der einen Entladung gezwungen wer-

den soll, in einen Raum einzubringen, den vorher das Glimmlicht einer anderen Entladung inne gehabt hat.

Von diesen Gesichtspunkten aus erklärt sich übrigens die Erscheinung, die Ebert und Wiedemann <sup>1)</sup> beobachteten, daß im Hochfrequenzfelde des einmal überbrückten Lecher'schen Systems elektrodenlose Röhren verlöschen, sobald die von beiden Seiten ausgehenden Glimmlichter sich in der Mitte treffen. Auch hier wurde beobachtet, daß die Dimensionen des Gefäßes eine Hauptrolle spielen, da kürzere Röhren früher verlöschen als längere.

Eine zweite Erscheinung, die Ebert untersucht hat, ist die Rückstoßwirkung, welche die Elektroden auf einander ausüben. Da wechselseitig immer die eine der beiden Elektroden Kathode, die andere Anode ist, so wird zwischen ihnen zunächst Anziehung stattfinden. Wenn aber der Ladezustand der Glimmlichtregion, der durch freie positive Ladungen ausgezeichnet ist, auch nach der Entladung fortbauert, so muß sich über die anziehende eine abstoßende Wirkung lagern, die sich allerdings nur an den gleichnamig geladenen Gasttheilchen äußert, aber schließlich auch die Elektrode selbst ergreifen wird, da die Ladung des Glimmlichtraums von Vorgängen an der Kathode herrührt. Diese Rückstoßwirkungen sind so stark, daß sie schon bei hohen Drucken auftreten.

Die nicht einfache Einrichtung der Röhre möge hier unbefprochen bleiben. Es sei nur gesagt, daß eine Drehwaage, die Scheibchen aus Aluminium an ihren beiden Enden trägt, einem festen Arm mit ebenfalls zwei solchen Scheibchen gegenübersteht, so daß auf beiden Seiten sich die bewegenden Kräfte entwickeln können. Sogenannte „Abweiser“, d. h. kleine Glimmerblättchen, verhindern, daß die beweglichen und die festen Scheibchen zur Berührung kommen und den Transformator kurz schließen. Um die rückstoßende Wirkung so kräftig wie möglich zu machen, waren nur diejenigen Seiten der Aluminiumscheibchen frei, die sich gegenüberstanden, die anderen waren mit Glimmer bedeckt. Nur zur Feststellung der Thatsache, daß die rückstoßende Wirkung nicht durch Reaction etwa von den Scheiben fortgeschleudertter Theilchen hervorgerufen wurde, waren die Glimmerscheiben bei einigen Versuchen fortgelassen. Es zeigte sich, daß auch dann die gewünschte Wirkung eintrat, allerdings etwas schwächer. Die rückstoßenden

1) S. dies. Jahrb. Bd. 34. S. 194. 1898.

Kräfte waren im Allgemeinen ziemlich große. Die Röhre war kugelförmig.

Ist der Druck in der Kugel hoch, so vermag der Wechselstrom, der nur etwa 2800 Volt Spannung hat, die Gasschicht nicht zu durchbrechen. Die Elektroden werden dann abwechselnd positiv und negativ geladen und ziehen sich an. Dies dauert noch fort, wenn die ersten Glimm- und Anodenlichter auf den Scheiben erscheinen, ja selbst dann noch, wenn die Glimmlichtschicht die ganze Anodenfläche bedeckt, so lange sie noch dünn ist.

Breitet sich die Glimmlichtschicht weiter in den Gasraum hinein, so ändert sich die Erscheinung, sobald der Glimmlichtsaum die Mitte des Abstands zwischen den einander gegenüber liegenden Elektroden überschreitet; die Anziehung wird looser. Schon eine geringere Torsionskraft zieht den Drehwaagenarm zurück und die rückstoßende Kraft beginnt sich der Anziehung gegenüber geltend zu machen. Pumpt man weiter aus, so werden die Glimmlichtschichten immer dicker und gleichzeitig verwandelt sich die Anziehung in Abstoßung. Wird der Druck noch tiefer und sucht man durch Drehen des Schiffs, in dem die Drehwaage befestigt ist, diese den festen Aluminiumscheibchen zu nähern, so begegnet dieser Versuch jetzt sehr bald einem Widerstand, der Aufhängungsdraht der Drehwaage wird tordirt und die Glimmlichter selbst, ja sogar der unter ihnen liegende Dunkelraum, drücken sich gegenseitig zusammen. Diese Abstoßung tritt immer erst dann ein, wenn die beiden Glimmlichter denselben Ort im Gasraum erreichen; bilden die Drehwaage und der feste Arm größere Winkel, so daß die Glimmlichter von einander getrennt sind, so findet auch keine Abstoßung statt; ebensowenig wurde Anziehung beobachtet. Hieraus ergibt sich, daß irgend welche anderen Ursachen nicht die abstoßende Wirkung herbeiführen können. Auch konnte sich in allen Fällen die Entladung frei ausbilden. Das Glimmlicht ging über die Anode hinweg, so daß die Wirkung nur auf der unsichtbaren Nachdauer in der Wirkung der sichtbaren Glimmlichterscheinung beruhen kann. Wird sehr tief ausgepumpt, so wird die Erscheinung immer kräftiger und deutlicher. Jedoch waren die angewandten Drücke immer noch viel zu hoch, als daß Kathodenstrahlen oder die gewöhnlichen Radiometererscheinungen hätten auftreten können. Die Abstoßung war auch vorhanden, wenn man die Vacuumröhren an ein großes Inductorium anschloß, allerdings war sie

dann nicht so stark. Nur wenn eine Geißler-Röhre oder eine Funkenstrecke vor die Kugel geschaltet wird, so daß nur der Deffnungsinductionsstrom überging, blieb die Abstoßung gänzlich aus und nur Anziehung wurde beobachtet. Eine Töpler'sche Maschine lieferte nur Anziehung. Es ergeben sich also folgende Resultate:

1) Eine kräftige elektrische Entladung verändert ein verdünntes Gas namentlich in dem Theile, welcher von Glimmlichtstrahlen durchsetzt war, derart, daß die Veränderung noch eine gewisse Zeit nach dem Aufhören des eigentlichen Entladungsvorgangs, wenn auch unsichtbar nachdauert.

2) Die Nachdauer scheint hauptsächlich in dem Andauern gewisser Ladungen zu bestehen, welche dem Gase bei dem Entladungsproceß mitgetheilt werden.

3) Sinkt demnach der Gasdruck, so sinkt zwar zunächst auch die Entladungsspannung; bei einem ganz bestimmten, durch die molekularen Eigenschaften des Gases bedingten Drucke aber beginnt die Spannung mit fortschreitender Verdünnung wieder zu steigen; gleichzeitig nimmt die Stromstärke ab, der Wattverbrauch der Entladung zu.

4) Diese „Umkehrdrucke“ verhalten sich wie die mittleren freien Weglängen bei demselben Drucke. Oder: die Umkehr tritt bei verschiedenen Gasen ein bei Drucken, bei denen die mittleren freien Weglängen eine bestimmte Größe erreicht haben.

5) Speciell bei den Wechselstromentladungen treten die „Umkehrungen“ in cylindrischen Röhren auf, wenn die mit Glimmlicht erfüllten Gasmassen etwa die Hälften der ihnen zur Verfügung stehenden Entladungsräume beiderseitig erfüllt haben, also bei weiteren und längeren Röhren bei tieferen Drucken als bei engeren und kürzeren.

6) Etwas ganz ähnliches gilt von den Schichtungen, in die sich die Anodensäule in gleichweiten cylindrischen Röhren bei Hochfrequenzentladungen untertheilt. Die Schichtung tritt in verschieden langen Röhren nicht bei denselben Gasdrucke auf, sondern dann, wenn die Glimmlichter sich etwa bis zur Mitte von beiden Seiten her verbreitet haben.

7) Daß es wirklich hauptsächlich die die Kathode zunächst umgebenden Gaschichten sind, welche die nachdauernde elektrische Wirkung tragen, sieht man, wenn man eine Elektrode beweglich

macht; man kann dann die Umkehr in demselben Gasraume bei einem beliebigen Drucke (innerhalb gewisser Grenzen) durch Herauschieben einer Wechselstromelektrode gegen die andern herbeiführen.

8) Durch die Erhöhung der Entladungsspannung beim „Umkehrdrucke“ kann man die Entladung veranlassen, sich zu theilen und ein gleichbeschaffenes Entladungsrohr zu passiren; durch den Entladungsvorgang selbst wird also eine Art Ventilwirkung in der eigenen Entladungsbahn geschaffen.

9) Ist eine von beiden Elektroden leicht beweglich, so äußert sich an ihr die Rückstauung, welche die Entladungsspannung bei der Umkehr in die Höhe treibt auch als mechanische Repulsion.

Kathodenstrahlen. — Wenn auch nur kurz mögen hier die Untersuchungen von P. Ewers<sup>1)</sup> über Mechanik der Kathodenstrahlen und Canalstrahlen erwähnt sein, weil sie sich den Untersuchungen von Ebert anschließen. Um einen Aufschluß über die Natur der Canal- und Kathodenstrahlen zu erhalten sind elektrische und Energiemessungen von Ewers angestellt worden. Die Canalstrahlen gehen von der Kathode aus, führen aber positive Ladung mit sich, die Kathodenstrahlen führen negative Ladung. Das Verhältniß der Ladung eines von der Kathode fortgeschleuderten Massentheilchens zur Masse desselben ist mehrfach bestimmt worden<sup>2)</sup>. Hierbei ergibt sich die Schwierigkeit, daß die Masse der fortgeschleuderten Theilchen bei den Kathodenstrahlen  $\frac{1}{2000}$  der Masse des Wasserstoffmoleküls ist. Bei Canalstrahlen stimmen die gefundenen Werthe mit der Iontentheorie überein. Es müßte sich also nachweisen lassen, daß wirklich Kathodenmaterial fortgeschleudert wird. Die sehr ausführlichen Untersuchungen von Ewers haben nun folgendes ergeben:

1) Bei fortschreitender Evacuation und constanter Electrizitätszufuhr ist der Augenblick des ersten nachweisbaren Auftretens der Canalstrahlen vom Kathodenmateriale unabhängig; er ist dagegen vom Druck derart abhängig, daß die molekularen Weglängen der verschiedenen Gase einen bestimmten gleichen Weg

1) Wied. Ann. Bd. 69. S. 167. 1899.

2) Vgl. hierzu dies. Jahrb. Bd. 35. S. 176. 1899.

erhalten haben müssen, ebenso wie die Querschnitte sämtlicher Moleküle in cem.

2) Dieser Moment entspricht dem Minimum der Spannung zwischen Anode und Kathode.

3) Es ist wahrscheinlich, daß die Canalstrahlen aus positiven Ionen des Kathodenmaterials bestehen.

4) Um 1 mg Al auf der der Kathode gegenüberliegenden Wand abzusetzen, sind etwa 288 Stunden ununterbrochener Versuchsdauer erforderlich. Die abgesetzten Mengen sind also kaum nachweisbar.

5) Von der dem Entladungsröhr zugeführten Energie werden etwa 11 bis 18% von den Canalstrahlen als Wärme abgegeben.

6) Für die Kathodenstrahlen ist die übertragene Elektrizitätsmenge bei sehr geringen Drucken von der Gasfüllung des Röhrs vollkommen unabhängig.

7) Von der dem Entladungsröhr zugeführten Energie werden etwa 16% als Wärme durch die Kathodenstrahlen abgegeben<sup>1)</sup>.

Wiechert<sup>2)</sup> geht mit seinen Folgerungen noch etwas weiter. Er hat mit einer sehr complicirten Methode die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen direct, ohne Benutzung der Emissionshypothese gemessen, und folgert aus derselben eine Reihe anderer Größen, welche in der kinetischen Theorie der Kathodenstrahlen eine große Rolle spielen; die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ergiebt sich als  $\frac{1}{6}$  der Lichtgeschwindigkeit. Bei der Unmöglichkeit diese kinetische Theorie hier wiederzugeben, muß auf einen Bericht über die Messungen ebenfalls verzichtet werden. Wiechert glaubt jetzt eine „sichere experimentelle Stütze“ für die folgenden Anschauungen gefunden zu haben:

---

1) Ueber Energiemessungen in Entladungsröhren hat Ebert Wied. Ann. Bd. 67. S. 608. 1899 eine größere Arbeit veröffentlicht, deren Resultate die oben angeführten bestätigen.

2) Nachrichten d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen. Math. phys. Classe. S. 1. 1899. Festschrift zur Feier der Enthüllung des Gauß-Weberdenkmals in Göttingen II. Theil. Leipzig 1899. Wied. Ann. Bd. 69. S. 139. 1899. Siehe auch dieses Jahrbuch Bd. 35. S. 180. 1899. (Hier hat sich ein Druckfehler aus den Beiblättern übertragen, es muß Zeile 13 v. o.  $\frac{1}{2000}$  statt  $\frac{1}{200}$  heißen und in Anmerkung 1 1897 statt 1899).



„Die „elektrische Ladung“ eines jeden materiellen Theilchens bedeutet eine elektrodynamische Verkettung mit dem Aether, welche in der Eigenart des Theilchens festbegründet ist und sich niemals ändert. Jede Aenderung der Ladung eines materiellen Körpers ist zugleich eine Aenderung seines materiellen Bestandes und jeder elektrische Strom eine Convection der Electricität durch materielle Theile. Bei der metallischen Leitung bewegen sich gewisse elektrische Atome, welche neben den Atomen der Chemie vorhanden sind, und diese besondern Atome werden ausgetauscht, wenn bei elektrischen Vorgängen die molekularen Ladungen sich ändern. — Die „Electricität“ wird so gewissermaßen zur Materie selbst, bezüglich zu einer Erscheinungsform der Materie. —

Durch die Kathodenstrahlen wird nur die Existenz besonderer negativer Atome angezeigt. Wir besitzen kein bestimmtes Anzeichen dafür, daß es auch eine entsprechende Art positiver Atome giebt. Das Hall-Phänomen in Metallen verlangt diese Annahme nicht, denn zu seiner Erklärung ist es nicht nothwendig, eine fortschreitende, sondern es genügt eine hin- und hergehende Bewegung von positiven Theilchen anzunehmen. — Natürlich ist trotzdem selbst die weitestgehende Hypothese denkbar, daß die Materie sich ganz in zwei Arten von elektrischen Atomen, eine negative und eine positive auflösen läßt.“

Es ist vielfach die Frage aufgeworfen worden, ob sich die Kathodenstrahlen schneiden oder ob sie sich gegenseitig abstoßen, so daß sie nicht zum Schnitt kommen. Wehnelt<sup>1)</sup> hat diese Frage durch einige einfache Versuche entschieden. Schneiden sich nämlich die Kathodenstrahlen, so muß man verkehrte Schatten von solchen Gegenständen erhalten, welche sich zwischen Kathode und Convergenzpunkt befinden, schneiden sie sich nicht, so muß das Schattenbild stets aufrecht sein. Schon eine unregelmäßig gestaltete Kathode, etwa ein dreieckiger Stern, liefert ein umgekehrtes Bild, das bei abnehmendem Druck verwackelter wird und schließlich die Form eines sphärischen Dreiecks annimmt. Also schneiden sich die Kathodenstrahlen.

Außer den bekannten Kathodenstrahlen  $K_1$  giebt es aber noch eine zweite Art, die Strahlen  $K_2$ ; die ersten Strahlen  $K_1$

1) Wieb. Ann. Bd. 68. S. 584. 1899.

treten senkrecht zur Kathode aus, die zweite Art  $K_2$  verläuft unabhängig von Krümmung und Neigung der Kathode nahezu parallel der Rohre. Diese letzte Art besitzt geringere luminescirende Kraft und ist magnetisch weniger ablenkbar als die erste. Zum Nachweis derselben wurde ein Glimmerpfeil der auf einem leicht durch den Magneten verschiebbaren Stückchen Eisenblech befestigt war und ein ebenso aufgestellter und leicht verschiebbarer Kreischirm als Fluoreszenzschirm benutzt. Solange der Pfeil zwischen Kathode und Convergenzpunkt liegt, entsteht stets ein verkehrter Schatten, wenn die Verdünnung mäßig ist. Schiebt man aber den Schirm in den Convergenzpunkt selbst, so fängt er alle Strahlen  $K_1$  ab, trotzdem entsteht ein Schatten und zwar ein aufrechter verkleinerter. Wenn man stärker verdünnt, so rückt der Convergenzpunkt immer weiter von der Kathode weg und die Schatten werden verwaschener. Dagegen wird der aufrechte Schatten deutlicher. Es ist jetzt möglich beide Schatten gleichmäßig zu erhalten, die je nach der Lage des Pfeils und Schirms gegen den Convergenzpunkt verschieden groß werden, was daher rührt, daß der von den Strahlen  $K_1$  entworfene Schatten seine Größe ändert, der andere sie dagegen stets beibehält. Ist der Pfeil oder der Schirm gerade im Convergenzpunkte, so tritt nur der Schatten der Strahlen  $K_2$  auf. Macht man die Hohlkathode drehbar, so bleibt das Schattenbild der Strahlen  $K_2$  stets an derselben Stelle, auch dann, wenn die Strahlen  $K_1$  den Pfeil nicht mehr treffen.

Ueber Canalstrahlen liegen Untersuchungen ebenfalls von Wehnelt<sup>1)</sup> vor, die im Gegensatz zu den Resultaten von Ewers stehen. Es ist nämlich möglich, auf der Kathode Schatten zu erzeugen, wenn der schattenwerfende Körper innerhalb des dunklen Kathodenraums sich befindet. Diese Schatten haben immer denselben Durchmesser, wie groß auch die Entfernung des Körpers von der Kathode sein mag. Auch der Druck hat auf die Größe des Schattens keinen Einfluß. Die Strahlen, welche diesen Schatten erzeugen, stehen also stets senkrecht zur Kathodenfläche. Sie lösen ferner dort, wo sie die Kathode treffen, Kathodenstrahlen aus und gehen durch Oeffnungen der Kathode rückwärts als Canalstrahlen weiter. Wehnelt faßt sie als

---

1) Wied. Ann. Bb. 67. S. 421. 1899.

Strahlen auf, die von der Anode ausgehen, da sie positive Ladungen enthalten. Die Strahlen zeigen zudem das Spectrum des positiven Theils der Entladung. Die Stellen der Kathode, auf welche der Schatten fällt, senden nach rückwärts keine Canalstrahlen aus. Stellt man die Kathode schief, so liegt der Schatten dort, wo das vom schattenwerfenden Körper auf die Kathode gefällte Roth diese trifft. Die Canalstrahlen und die durch den Schatten hervorgerufene Lücke in denselben, stehen auch jetzt senkrecht zur Kathode. Bei hohlen Kathoden wird unter sonst gleichen Umständen der Schatten breiter, bei convergen schmaler als bei ebenen Kathoden. Die Strahlen oxydiren die Kathode, so daß sich bleibende von farbigen Oxydschichten eingefäumte Schattenbilder herstellen lassen. Am besten eignet sich hierzu Kupfer. Die leuchtende, dicht an der Kathode anliegende Schicht und die Canalstrahlen sind identisch. —

Der Hauptvertreter der Undulationstheorie der Kathodenstrahlen, *Fauman*<sup>1)</sup> welcher wie schon einmal in diesem Jahrbuch<sup>2)</sup> erwähnt, die Strahlen als elektrische Longitudinalstrahlen ansieht, hat den ersten Theil einer großen Arbeit über Kathodenstrahlen veröffentlicht, die ebenfalls hier nur kurz erwähnt sein möge, da sie einerseits sehr stark polemischer Natur ist, andererseits eine genaue Kenntniß der fraglichen Theorien voraussetzt, deren Wiedergabe den Rahmen dieses Buches überschreiten würde. Er untersucht nochmals die Interferenzerscheinungen bei Kathodenstrahlen die von zwei neben einander gestellten Kathoden ausgehen und die Abhängigkeit der Lage derselben von der Schwingungsform, die in jede der Kathode geführt wird und weist nochmals auf die elektrostatische Ablenkbarkeit der Strahlen hin. Bekanntlich wird diese Auffassung der Erscheinungen von einer Reihe anderer Physiker bestritten. Schließlich berechnet er die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlen nach zwei verschiedenen Methoden zu  $\frac{2}{300}$  und  $\frac{1}{300}$  der Lichtgeschwindigkeit. Aus den Messungen *Wiecherts* dürfte sich ergeben, daß die Emissionshypothese die größere Wahrscheinlichkeit hat, und diese Werthe *Faumanns* zu klein sind.

**Röntgenstrahlen.** — Es liegen wieder einige Abhand-

1) *Wied. Ann.* Bd. 67. S. 741. 1899.

2) *Ebenbas.* Bd. 65. S. 183. 1899.

lungen über die Wellenlänge der Röntgenstrahlen vor, so von Haga und Wind<sup>1)</sup>, die nachweisen, daß die von F o m m beobachteten Beugungserscheinungen nicht durch Beugung zu Stande kommen, sondern auf einer schon früher von E. M a c h beschriebenen optischen Täuschung beruhen. Sie beobachteten aber bei Spalten mit schief zu einander verlaufenden Rändern bei sehr langen Expositionen (bis 200 Stunden) an manchen Stellen Verbreiterungen des Bildes und schlossen aus diesen auf Grund der Fresnel'schen Beugungstheorie eine Wellenlänge von höchstens einigen Zehnteln  $\mu\mu$ .

Auch M. M a i e r<sup>2)</sup> hat Versuche über Beugung der Röntgenstrahlen angestellt. Er hat mit einer großen Zahl der verschiedensten Röntgenröhren gearbeitet und die Versuchsbedingungen in jeder nur denkbaren Weise variiert. Er benutzte zwei Spalte, oder Drahtgitter, Kreuzgitter, kleine runde Oeffnungen, Nähnadelspitzen, Spalte und Gitter ohne eine Beugung zu erhalten. Schließlich gelang es mit einer Hittorf'schen Röhre und der von F o m m bereits beschriebenen Anordnung unter Verwendung zweier Spalte bei einer bestimmten Wahl der Dimensionen und nur bei dieser in der Mitte des Spaltbildes einen dunklen Streifen zu erhalten, aus dessen Lage dann auch dieselbe Wellenlänge, wie sie F o m m fand, nämlich  $15 \mu\mu$  gefunden wurde. Das ist nicht wunderbar, da dieselbe Anordnung und dieselben Formeln benutzt wurden wie bei F o m m.

Ob diese Untersuchungen die Wellennatur der Röntgenstrahlen wirklich beweisen, erscheint um so zweifelhafter, je mehr die erhaltenen Wellenlängen von einander abweichen. Die äußersten Grenzen zwischen denen die bis jetzt gefundenen Wellenlängen schwanken sind  $0.1$  und  $3300 \mu\mu$ !

Eine neue fluorescirende Masse für Röntgenstrahlen, die an Wirksamkeit alle andern übertreffen soll, wird nach folgenden Recept<sup>3)</sup> hergestellt.  $1 \text{ g}$  Urannitrat wird in  $4 \text{ g}$  heißem Wasser in einem Porzellantiegel aufgelöst und  $1.5 \text{ g}$  Ammoniumfluorid zugefügt. Das Ganze läßt man einige Minuten aufkochen. Die Lösung, die keinen Niederschlag enthalten darf, läßt

1) Wied. Ann. Bb. 68. S. 884. 1899.

2) Ebenbas. Bb. 68. S. 903. 1899.

3) Der Mechaniker Bb. 7. S. 48. 1899. Referat, Beiblätter, Bb. 23. S. 386. 1899.

man abkühlen und auskrystallisiren. Dies erfolgt in etwa 1 Stunde. Die Oktaederkrystalle setzen sich am Boden ab und die bisher schwach gelbliche Lösung wird vollkommen farblos. Die Flüssigkeit wird abgegossen und die Krystalle werden mit kaltem Wasser ausgewaschen um das Ammoniumnitrat zu entfernen. Die Masse ist in kaltem Wasser unlöslich, in warmem dagegen löslich. Um den Schirm herzustellen werden die Krystalle, nachdem sie getrocknet sind, mit Gelatine oder Colloidum gemischt.

Uranstrahlen. — Schon mehrfach ist in diesem Jahrbuch auf die eigenthümliche Strahlungswirkung hingewiesen worden <sup>1)</sup>, welche gewisse Uranerze aufweisen. Ähnliche Wirkungen zeigen Thorverbindungen. Bekanntlich wurden die Untersuchungen Becquerel's von dem Ehepaar B. und Sk. Curie weiter verfolgt, welchem es gelang, aus der Uranpechblende einen Körper herzustellen, der die Eigenschaften der Uransalze und der Pechblende in erhöhter Weise zeigte, und den sie Polonium nannten. Jetzt hat dieses Ehepaar einen neuen „radioactiven“ Körper auch in der Pechblende nachgewiesen, den sie Radium nennen <sup>2)</sup>. Die Eigenschaften sind dieselben wie beim Polonium. Die Strahlen wirken photographisch, selbst durch undurchsichtige Körper hindurch, sie erregen Fluorescenz und entladen elektrisch geladene Körper. Dazu kommt aber eine gänzlich neue Erscheinung, nämlich die Körper leuchten von selbst, wenn sie in genügender Reinheit erhalten sind. Sie strahlen dann ein bläulich-weißes schwaches aber deutlich sichtbares Licht aus. Es ist dies das erste Mal, daß ein Körper gefunden ist, der ohne irgend eine wahrnehmbare äußere Ursache von selbst Licht ausstrahlt. Die Körper selbst haben eine weißlich-gelbe Farbe und werden aus der Pechblende auf verschiedene Weise hergestellt. Es ist im Wesentlichen schwefelsaurer Baryt, welcher abgeschieden wird, aber auch andere Salze des Bariums sind radioactiv. Von den Uranpechblenden wirkt am besten die in Joachimsthal vorkommende, andere wirken weniger oder gar nicht. Die große chemische Fabrik von E. de

1) Siehe dieses Jahrbuch Bd. 32. S. 208. 1896. Bd. 35. S. 201. 1899.

2) Chem. News 79. 1892 p. 1. 1899. Compt. Rend. Bd. 127. p. 1215. 1898.

Haën<sup>1)</sup> in Hannover stellt die Substanzen her und bringt sie in den Handel. Durch sie sind zwei Präparate zu beziehen. Das Präparat A erregt die Fluorescenz des Bariumplatincyankalischirms selbst durch undurchsichtige Materien, wirkt auf die photographische Platte, macht Luft leitend für Elektricität und ist selbstleuchtend. Die Substanz B besitzt dieselben Eigenschaften wie A, erregt aber den Fluorescenzschirm intensiver, leuchtet dagegen schwächer. Beide Substanzen müssen gut verschlossen aufbewahrt werden, besonders die Substanz A ist unbedingt vor Feuchtigkeit zu schützen, sie verliert sonst schon nach wenigen Stunden die Eigenschaft des Selbstleuchtens und es ist durch Schmelzen der Substanz über der Gebläseflamme nur theilweise die Activität wieder herzustellen. Die Uranerze enthalten nur minimale Mengen der Substanz, sodaß mehrere Tonnen der Erze verarbeitet werden müssen, um eine geringe Anzahl von Gramm Radium zu erhalten. Dadurch erklärt sich der außerordentlich hohe Preis, den die Substanzen besitzen. Wie intensiv aber die Wirkung ist, zeigt sich daran, daß selbst kleine Stücke Joachimsthaler Pechblende in wenigen Minuten stark geladene Elektroskope entladen, wenn sie nur in die Nähe gebracht werden. Die Wirkung auf die photographische Platte tritt allerdings erst nach Stunden ein, ist aber dann sehr intensiv und Münzen oder dergl. lassen sich gut abbilden. Der Verfasser hat z. B. Wirkungen durch etwa 1 mm starkes Kupferblech nach 47 stündiger Exposition erhalten. Die Wirkung des Radiums selbst auf Elektroskope ist sehr intensiv. Es gelingt diese kaum zu laden, wenn man Radium auf die Platte des Elektroskops streut. Da Glas die Strahlen wesentlich dämpft und man sich hütet, das Radium längere Zeit an freier Luft zu lassen, so ist die photographische Wirkung nicht so auffallend. Allerdings wirken die verschiedenen Präparate sehr verschieden. Zwei im Besitze der Chemnitzer technischen Staatslehranstalten befindliche Präparate, die deutlich leuchten, wirken photographisch nur unerheblich besser als Pechblende, auf den Fluorescenzschirm nur sehr schwach. Doch zeigen herumreisende Experimentatoren Präparate, die erheblich hellere Fluorescenz hervorrufen.

Mit diesen sonderbaren Erscheinungen haben sich eine Reihe

---

1) Wied. Ann. Bd. 68. S. 902. 1899.

von Physikern sehr ausführlich beschäftigt. Zunächst hat Demargay<sup>1)</sup> im Spectrum der radioactiven Substanzen eine Linie entdeckt, welche keinem bisher bekannten Elemente anzugehören scheint.

Ferner hat Rutherford<sup>2)</sup> eine Reihe von Untersuchungen angestellt. Zur Erklärung der Zerstreuung der Elektrizität durch die Becquerel-Strahlen, wurde die Hypothese der Ionisation der Gase benutzt. Es wurde angenommen, daß 1) im Gase geladene Theilchen erzeugt werden, 2) daß die Ionisation der Intensität der Strahlung und dem Druck proportional ist, 3) daß die Absorption der Strahlen dem Druck proportional ist und 4) daß die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen dem Quadrate der Zahl der vorhandenen Ionen proportional ist. Auf Grund dieser Hypothesen läßt sich die durch die Uranstrahlen hervorgerufene elektrische Leitfähigkeit der Luft erklären.

Da Becquerel angiebt, daß die Uranstrahlen gebrochen und polarisirt werden können, so wurden auch darüber Versuche gemacht. In eine Bleiplatte wurde ein tiefer Schlitz geschnitten und in diese eine Schicht Uranoryd hineingelegt. Unter den Spalt wurden Prismen von Glas, Aluminium und Paraffin gelegt, die mit ihrer spitzen Kante gerade den Spalt deckten. Unter diesem Spalt in einer Entfernung von 5 mm befand sich die Platte in einer dunklen Schachtel. Eine Verschiebung des Spalts auf der Platte war jedoch nicht zu sehen. Ferner wurde ein tiefes Loch in eine Bleiplatte gebohrt und zum Theil mit Uranoryd gefüllt. Eine dünne Turmalinplatte bedeckte die Oeffnung, eine andere wurde in zwei Theile zerschnitten und auf die erste gelegt, so daß die eine Hälfte der Oeffnung mit gekreuzten, die andere mit ungekreuzten Platten bedeckt war. Nach Exposition von 4 Tagen konnte kein Unterschied in der Schwächung beider Hälften wahrgenommen werden, so daß also auch keine Polarisation vorhanden war.

Folgender Versuch spricht dafür, daß die Becquerel-Strahlen sich aus zwei Arten zusammensetzen. Die radioactive Substanz wurde gleichmäßig auf einer Platte ausgebreitet, die mit dem einen Pol einer Batterie verbunden war. Eine zweite

1) Compt. Rend. 127. p. 1218. 1899.

2) Phil. Mag. Bd. 47. p. 109. 1899. Ref. Weibl. Bd. 23. S. 591. 1899.

Platte, 4 cm darüber angebracht, stand mit dem Elektrometer in Verbindung. Bedeckte man die radioactive Substanz nach einander mit verschieden dicken Metallplatten, so nahm der Strom Anfangs in geometrischer Progression ab, wurde dann constant, um wieder beim Bedecken mit sehr dicken Platten abzunehmen. Demnach sind mindestens zwei Arten von Strahlen vorhanden. Die  $\alpha$ -Strahlen werden viel leichter absorbiert als die  $\beta$ -Strahlen, der Antheil der letzteren nimmt mit der Dicke der activen Schicht zu. Die verschiedenen Uranverbindungen senden dieselben Strahlen mit verschiedener Intensität aus. Aluminium ist 100 Mal durchsichtiger für  $\alpha$ -Strahlen als für  $\beta$ -Strahlen. Die Reihenfolge der Durchsichtigkeit für  $\beta$ -Strahlen ist Al, Cu, Ag, Sn, Pt also die Reihenfolge der Atomgewichte. Die  $\alpha$ -Strahlen werden durch Gase stark absorbiert. Die Intensität der Strahlung wird auf die Hälfte herabgesetzt, nachdem sie durch 3 mm CO<sub>2</sub>, 4.3 mm Luft, 7.5 mm CH<sub>4</sub> und 16 mm H<sub>2</sub> hindurchgegangen ist. Der Absorptionscoefficient ist dem Druck des Gases proportional.

Für geringe Entfernungen ist die Geschwindigkeit der Entladung dem Drucke proportional.

Wurden die  $\alpha$ -Strahlen in den verschiedenen Gasen völlig absorbiert, so war die Anzahl der Ionen in allen Gasen ungefähr dieselbe. Also ist die Energie, welche nöthig ist, ein Ion zu erzeugen, für alle Gase dieselbe.

Die Temperatur hat keinen Einfluß auf die Intensität der Strahlen.

Die  $\alpha$ -Strahlen sind in jeder Weise analog den sekundären Strahlen, welche von den Metallen ausgehen, auf welche Röntgenstrahlen fallen. Die  $\beta$ -Strahlen sind den Röntgenstrahlen selbst sehr ähnlich, nur werden sie in geringerem Grade von Metallen absorbiert.

Becquerel<sup>1)</sup> selbst hat diese Resultate nun bestätigt. Er fand, im Gegensatz zu seinen früheren Resultaten, daß Turmalin die Uranstrahlen nicht polarisirt und daß nur eine diffuse Reflexion nachweisbar ist. Ebenso wenig hält er die Erklärung früherer Versuche, aus denen eine Brechung zu folgen schien, aufrecht, da eine Ablenkung durch Prismen nicht gelingen wollte.

Die von verschiedenen radioactiven Substanzen ausgesandten

---

1) Compt. Rend. 128. p. 771. 1899.



Strahlen sind verschieden intensiv und werden verschieden stark absorbiert. Die Strahlen von Uran und Radium gehen ungefähr durch dieselben Substanzen hindurch, die des Polonium durchdringen aber kaum Papier. Auch durchdringen Radiumstrahlen Glimmer leichter als Poloniumstrahlen. Die Strahlen sind den Röntgenstrahlen sehr ähnlich.

Diejenigen, welche die Uranstrahlen besonders eingehend untersucht haben sind Elster, Geitel und Giesel. Die ersten <sup>1)</sup> sehen in den Becquerelstrahlen Röntgenstrahlen geringer Intensität. Sie versuchten vergebens künstlich die Intensität der Strahlen zu ändern. So gelang es nicht, durch Bestrahlen mit Kathodenstrahlen die Uranpechblende radioactiver zu machen. Sie wirkte weder stärker auf eine photographische Platte, noch zerstreute sie die Elektrizität stärker. Den Kathodenstrahlen wurde Urantalkiumsulfat sowohl im Vacuum, als in freier Luft ausgesetzt, so daß unmittelbar nach der Bestrahlung die Wirksamkeit untersucht werden konnte. Die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen in freier Luft geschah durch eine Vorrichtung, die im Wesentlichen eine Penard'sche Röhre war. Die Strahlen traten durch die Anode aus, welche aus einem Drahtnetz bestand, über welches ein Stück Aluminiumfolie von 0.02 mm Dicke gelegt war. Man erhielt so eine Austrittsöffnung von 4 cm Weite für die Strahlen, so daß letztere sehr kräftig wurden. Auch Sonnenlicht hatte keinen Einfluß. Aber die Luftbewegung verminderte die Elektrizitätszerstreuung. Der Radius des von den Becquerelstrahlen leitend gemachten Luftvolums ist aber außerordentlich groß. Denn das Anblasen des Uranerzes durch ein Gebläse hinderte die Elektrizitätszerstreuung viel weniger als die gleichmäßige durch den Wind im Freien bewirkte Bewegung der gesamten umgebenden Luft. Ebenso verminderte eine künstliche Elektrisirung der Zimmerluft durch eine mit der Influenzmaschine verbundene Flamme die Zerstreung. Ebenso wie die durch Röntgenstrahlen leitend gemachte Luft, scheint sie im vorliegenden Falle ihre Leitfähigkeit wieder einzubüßen, wenn sie Elektrizitätsübertragung vermittelt.

Auch Radium und Polonium sind untersucht worden. Da das Polonium in Wismuthsalzen vorkommt, die aus Pechblende abgeschieden werden, so wurde reines Wismuth untersucht, gab

1) Wied. Ann. Bd. 69. S. 83. 1899.

aber keine Strahlen. Dagegen erhielt man hohes Strahlungsvermögen, wenn man die salpetersaure Lösung des Erzes mit Schwefelsäure behandelte. Das so abgeschiedene Bleisulfat war schon sehr activ, wurde aber das inactive Bleisulfat durch Ammoniumtartrat ausgezogen, so erhöhte sich das Strahlungsvermögen des Rückstands sehr bedeutend. Ebenso wurde Radium in den Bariumsalzen erhalten. Elster und Geitel sahen auch einen mehrere Millimeter dicken Kuchen von Urankaliumsulfat, wenn das Auge im Dunkeln völlig ausgeruht war, schwach aber deutlich leuchten. Vorherige Belichtung ist ohne jeden Einfluß.

Magnetische Einflüsse auf die von der Pechblende ausgesandten Strahlen konnten nicht gefunden werden. So wurden Versuche mit Bariumsulfat gemacht, das Giesel hergestellt hatte und das sehr radioactiv war. Ein kleines Aluminiumschälchen von 10 mm Durchmesser und 2 mm Tiefe wurde mit dem Radium gefüllt und von einem Platindraht innerhalb eines 30 mm weiten Glasrecipienten getragen. Etwa 2 cm darüber befand sich die zweite, durch eine aufgekittete Ebonitplatte geführte Elektrode. Jetzt wurde bis auf 1 mm Druck ausgepumpt und das Schälchen durch eine Zambonische Säule bis auf etwa 500 Volt geladen; die darüber befindliche Elektrode stand mit einem Bohnenberger'schen Elektroskop in Verbindung. Es ging eine sehr reichliche Menge Elektricität nach der Elektrode über. Wurde ein Eiseneselektromagnet so angebracht, daß die Verbindungslinie seiner Pole senkrecht zu der von Schale und Elektrode verlief, so zeigte sich bei Erregung desselben eine bedeutende Verlangsamung im Gang der Blättchen des Elektroskops. Der Grund hierfür konnte entweder in einer Verminderung der Leitfähigkeit der Luft im magnetischen Felde oder in einer Ablenkung der Becquerelstrahlen liegen. Daher ließen Elster und Geitel die Strahlen durch ein Aluminiumfenster aus dem Recipienten ins Freie treten. Ein Bariumplatinchamäterschirm leuchtete jetzt unter dem Einfluß der Uranstrahlen auf, der leuchtende Fleck behielt aber seine Lage auch nach Erregung des Magnetfelds unverändert bei. Die Becquerelstrahlen werden also nicht magnetisch abgelenkt.

Im Anschluß hieran veröffentlicht Giesel<sup>1)</sup> Beobachtungen.

1) Wied. Ann. Ab. 69. S. 91. 1899.

Dieser hat gleichzeitig mit dem Ehepaar Curie und unabhängig davon aus großen Mengen von Producten der Uransalzfabrik de Saén, die diese ihm überließ, ebenfalls radioactives Barium-sulfat isolirt, das mit dem der Franzosen identisch war. Der Körper entstammte aber hier nicht der Pechblende. Das gereinigte Chlorid ergab ein sehr wirksames Präparat. Schließlich wurden von ihm Uranerze in außerordentlich großen Quantitäten verarbeitet und etwas größere Mengen Radium erhalten. An diesem sind folgende Beobachtungen gemacht worden.

Die radioactiven Barytsalze zeigen frisch aus Wasser hergestellt nur ganz geringe Activität. Dieselbe nimmt aber innerhalb einiger Tage und Wochen immer mehr zu bis zu einem Maximum der Wirkung, die dann constant bleibt.

Eine concentrirte Lösung des activen Chlorids in Wasser giebt anfangs fast dieselbe Strahlung wie das feste Salz. Nach einiger Zeit nimmt die Activität immer mehr ab und verschwindet fast vollständig. Die aus der Lösung abgeschiedenen Krystalle gewinnen ihre Activität allmählich wieder.

Alle radioactiven Barytsalze, die Giesel untersuchte, besitzen in den ersten Krystallisationen die stärkste Wirkung, während aus der Mutterlauge immer weniger wirksame Präparate erhalten werden. Je concentrirtere Laugen hergestellt werden können, um so vollständiger ist der gewünschte Effect zu erreichen.

Das Chlorid, das Bromid und auch das Jodid zeigen eine von Vorbelichtung unabhängige Phosphorescenz in den eigenen Strahlen, die besonders stark bei den durch Erhitzen entwässerten Krystallen hervortritt. An feuchter Luft zieht das Bromid Wasser an und die Phosphorescenz wird geringer, läßt sich aber beliebig oft durch erneutes Erhitzen zur gleichen Intensität bringen. Die Phosphorescenz verschwindet in der Hitze und tritt nur in der Kälte hervor. Die Eigenphosphorescenz des Bromids tritt nach dem Entwässern sofort in voller Stärke hervor. Je stärker diese Phosphorescenz ist, desto geringer scheint die Becquerelstrahlung zu sein.

Das aus activem Bariumchlorid und Kaliumplatincyanür unter Zusatz von wenig Cyankalium hergestellte grüne Doppelsalz leuchtet sehr stark von selbst. Das Leuchten wird aber mit der Zeit schwächer, weil durch die Einwirkung der eigenen Strahlen das grüne Salz in das weniger empfindliche gelbe und

schließlich in das braune übergeht. Durch Auflösen des braunen Salzes und erneute Krystallisation läßt sich das grüne wieder herstellen.

Ein sehr stark wirksames Chlorbarium, welches anfangs farblos war, färbt sich mit zunehmender Activität, mit einem Stich ins gelbliche.

Durch fractionirte Krystallisation allein ist eine noch weitere Verbesserung der Präparate nicht möglich.

Aus poloniumhaltigen Stoffen wurde durch Schwefelwasserstoff ein Niederschlag erhalten, der das beste Bariumpräparat an Wirksamkeit übertrifft.

Auch sonst zeigen Polonium und Radium Unterschiede. Während z. B. die Strahlen des Radiums einen Silberthaler noch durchdringen, werden die Strahlen des Poloniums, obwohl sie intensiver sind, von diesem zurückgehalten. Das Schattenbild der Hand erscheint daher durch Poloniumstrahlen weit intensiver und contrastreicher als durch Radiumstrahlen. Auch ließ sich bei Poloniumpräparaten, die ihre Activität verloren hatten, diese durch erneutes Lösen und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff nicht wieder regeneriren.

Giesel hat ferner die Einwirkung von Magneten auf die Uranstrahlen mit Fluoreszenzflecken untersucht<sup>1)</sup>, und hat eine solche erhalten. Es wurde auf die Pole eines vertical stehenden Magneten der Leuchtschirm gelegt und etwa 1 cm darunter ein ganz frisch bereitetes sehr actives Poloniumpräparat. Die Lichterscheinung wich nach der Seite aus, in welcher ein Beschauer blickend den Nordpol links hat. Radiumstrahlen verhalten sich genau ebenso. Die Erscheinungen lassen sich auch photographiren. Die Expositionszeit betrug dabei 3 bis 10 Minuten. Die wirksamen Strahlen häufen sich an den Polen an.

Eine ziemlich ausführliche Untersuchung liefert D. Behrens<sup>2)</sup>. Auch er constatirt, daß sich die Strahlen ganz wie Röntgenstrahlen verhalten. Sie erregen sogar auf einer Flußspathplatte Fluoreszenz. Ein Blatt sehr empfindliches Bromsilberpapier wird mit der Schichtseite auf die Flußspathplatte gelegt und auf die Rückseite des Papiers kommt Joachimsthaler

1) Wied. Ann. Bd. 69. S. 834. 1900.

2) Ebendas. S. 220. 1900.

**Bechblende.** Nach 45 Stunden zeigte sich dort, wo die Flußspathplatte dem Papier aufgelegt hatte, eine sehr viel intensivere photographische Wirkung, als an den andern Stellen. Legte man die Schicht auf eine Glasplatte, so trat dieselbe Schwärzung erst nach viermal so langer Belichtung ein, als bei Flußspath. Polarisation ist auch Behrendsen nicht gelungen.

Bei den ausführlichen Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Strahlung wurden sechs verschiedene Stücke Bechblende benutzt, sowie ein 24 g schweres Stück Uranmetall, welches im elektrischen Ofen durch Reduction von Uranoxyd mit Knochenkohle hergestellt war. Bei dieser Darstellungsart ist anzunehmen, daß das Uranmetall keine Spur der radioactiven Curie'schen Substanzen mehr enthält. Eine sehr radioactive Substanz erhielt Behrendsen dadurch, daß er gut gepulverte Bechblende in einem Tiegel glühte, den er mit einem Metallschälchen, das mit Wasser gefüllt war zudeckte, so daß das Schälchen nicht über 100° sich erwärmen konnte. An diesem Schälchen setzte sich eine röthliche bis gelbliche Substanz an, die er „X-Sublimat“ nennt. Die Intensitäten des Uranmetalls, der Joachimsthaler Bechblende und das X-Sublimats verhielten sich wie 1 : 8·47 : 52·24.

Um die Entladung zu messen, wurde ein Goldblattelektroskop besonderer Construction und Aufstellung verwendet. Die Substanzen wurden über diesem Elektroskop in die Oeffnung eines Metallgehäuses gebracht, das das erstere umschloß.

Die Bechblendenstücke wurden erwärmt auf das Metallgehäuse gebracht, oder sie wurden in ein doppelwandiges Gefäß gebracht, das mit einer Kältemischung bezw. fester Kohlensäure gefüllt werden konnte. Um ein Verschlagen der strahlenden Flächen zu vermeiden, wurde der ganze Raum gut getrocknet. Das X-Sublimat konnte gleich durch das Gefäß abgekühlt werden, an welchem es niedergeschlagen war. Das Uranmetall wurde an das Ende einer Glasröhre angekittet, die mit Kohlensäure gefüllt wurde.

Bei tieferen Temperaturen (—60°) fand eine allmähliche Verminderung der Strahlungswirkung statt. Bei darauf folgender Erwärmung auf Zimmertemperatur erhebt sie sich bis zu ihrer alten Intensität. Erwärmt man weiter bis etwa 100°, so tritt eine Erhöhung der Strahlungsfähigkeit ein. Steigert man die

Temperatur bis zur Rothgluth, so sinkt die Strahlung oft wesentlich unter die alte GröÙe.

Behrendsen geht von der Erklärung der Elektricitätszerstreuung durch Ionisirung der Luft aus. Erwärmt man also die Luft im Beobachtungsraum von unten her, so muß der aufsteigende Luftstrom eine Verzögerung der elektrischen Entladung herbeiführen. Diese läßt sich thatächlich beobachten.

Für das Uranmetall war der Einfluß der Erwärmung etwas unsicher. Doch scheint eine Erhöhung des Strahlungsvermögens mit steigender Temperatur zu Stande zu kommen.

Ob, wie Elster und Seitel meinen, die Strahlung dadurch zu Stande kommt, daß das Atom der strahlenden Substanz nach Art einer instabilen Verbindung gebaut ist, und sich in ein stabiles umsetzt, ohne daß dabei chemische Vorgänge eintreten, kann durch die Untersuchungen von Behrendsen nicht entschieden werden.

Elster und Seitel<sup>1)</sup> haben noch Untersuchungen darüber angestellt, ob die Becquerelstrahlen, ähnlich wie ultraviolettes Licht, die Funken- und Büschelentladungen in Glimentladungen überführen. Sie verbanden eine Scheibe aus beliebigem Metall mit dem negativen Pol der Influenzmaschine und stellten dieser eine mit dem positiven Pol verbundene Kugel gegenüber. Wurde ein Radiumpräparat so genähert, daß die von ihm ausgehenden Becquerelstrahlen den Zwischenraum zwischen beiden Elektroden durchsetzten, so verschwanden die Büschel und Funken, welche bis dahin übergegangen waren, sofort und man sah im Dunkeln Glimentlichterscheinungen. Stellte man einen starken Bleischirm vor das Radiumpräparat, so traten die Funken oder Büschel sofort wieder auf, und durch Wegnehmen oder Versetzen des Bleischirms konnte man beliebig die eine oder andere Entladungsform herbeiführen. Wenn man die Metallscheibe durch eine große Cartonscheibe vergrößerte, so wurde die Büschelentladung gegen die Einwirkung der Uranstrahlen so empfindlich, daß das Radiumpräparat noch in 1 m Entfernung wirkte. Man kann jetzt das Radium auch hinter die Cartonscheibe mit gleichem Erfolg setzen. Legt man das Radiumpräparat in ein Bleikistchen von 6 mm Wandstärke, so wirkt es noch bis auf 25 cm Entfernung. Im

1) Wied. Ann. Bd. 69. S. 662. 1899.

Gegensatz zu der Wirkung der ultravioletten Strahlen, die nur auf Zink wirken, ist die Wahl des Leiters hier beliebig. Jedoch muß die Scheibe Kathode sein. Negative Büschel verschwinden also nicht. Röntgenstrahlen zeigen die Wirkung nicht, vielleicht weil sie intermittiren.

Auch auf die Schlagweite der Inductoren wirken die Becquerelstrahlen unzweideutig ein; auch hier ist das Material der Elektroden ohne Einfluß.

### Meteorologie.

Ueber einige Ergebnisse, die sich bei dem internationalen Ballonfahrten herausgestellt haben, berichtet Herrgessel<sup>1)</sup>. Sie beziehen sich auf die fünfte internationale Fahrt am 7. und 8. Juni 1898 und sind durch Vergleichung der Beobachtungen im 1000 cbm fassenden Fesselballon der Festung Straßburg, auf der Münster Spitze (132 m über dem Erdboden) und im Garten der Universität gewonnen. Der Ballon stieg am 7. Juni 8<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> p, hielt sich mit kurzen Unterbrechungen, welche das Nachfüllen von Gas und der Wechsel der Beobachter nöthig machte, auf etwa 700 m Höhe und wurde am 8. Juni 4<sup>h</sup> p wegen eines heranziehenden Gewitters wieder heruntergeholt, so daß er 19<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stunden oben verblieb. Die Beobachtungen geschahen alle 10 Minuten. Die Temperaturen auf der Münster Spitze waren in den Abendstunden durch den Einfluß der Thurmmaße etwas zu hoch. Der Ballon hielt sich natürlich nicht auf derselben Höhe, sondern sank gegen Mitternacht mit beständigen Schwankungen allmählich. Am Tage waren die Höhengswankungen sehr beträchtlich, sie betrugen z. B. zwischen 12<sup>h</sup> 20<sup>m</sup> a und 1<sup>h</sup> 20<sup>m</sup> p 134 m. Die Temperaturen wurden daher auf 800 m reducirt, indem man mit Hilfe der Beobachtungen am Boden und auf der Münster Spitze den Temperaturgradienten ermittelte.

In den Nachtstunden bis 4<sup>h</sup> 20<sup>m</sup> a (Sonnenaufrgang) war die Temperaturschwankung sehr gering. Die Temperatur fiel langsam von 15·5° auf das Minimum 14·7°. Dann stieg die Temperatur mit geringen Schwankungen bis 15·6° bei Sonnenaufgang. Die Amplitude war also in den Nachtstunden nur 0·7° in 800 m Höhe. Der Minimalwerth trat am 8. Juni 12<sup>h</sup> 30<sup>m</sup> a,

1) Met. Zeitschr. Bd 16. S. 49. 1899.

also kurz nach Mitternacht ein. Wahrscheinlich waren unperiodische Temperaturschwankungen vorhanden, so daß sowohl der Zeitpunkt des Minimums, wie auch die Amplitude nicht ganz die richtigen Werthe haben. Am Erdboden betrug die nächtliche Schwankung  $4.6^{\circ}$ , auf der Münsterspize  $6.2^{\circ}$ . Demnach ergibt sich, daß die nächtliche Schwankung schon in 800 m Höhe über dem Erdboden unter  $0.7^{\circ}$  herabsinkt, d. h. in Anbetracht der Störungen, die bei den Temperaturmessungen in einer einzelnen Nacht stattfinden können, nahezu verschwinden.

Die Schwankungen, die die Tagestemperatur in 800 m darbietet, sind größer. Die Temperatur stieg beständig bis zum letzten Beobachtungstermin kurz nach  $3^h$  p. Der höchste Werth in 800 m Höhe ist  $18.6^{\circ}$ . Er trat etwa um  $3^h$  p M. E. Z. ein. Die Gesamtamplitude betrug also  $3.9^{\circ}$  und der größte Theil dieses Betrags wurde während des Tages bewirkt. Doch war dieser Werth nur der dritte Theil des Werthes am Erdboden, wo er  $12.8^{\circ}$  (auf der Münsterspize  $10.1^{\circ}$ ) betrug. Die vielfachen Schwankungen zeigen, daß die Temperirung der höheren Luftschichten sehr unregelmäßig war. Vielleicht hat ein labiler Gleichgewichtszustand der Atmosphäre und damit zusammenhängende Convectivströme einen großen Antheil an der hohen Tagesamplitude. Wahrscheinlich würde die Amplitude kleiner ausgefallen sein, wenn die höheren Schichten den Convectivströmen, die warme Luft vom Erdboden nach oben führten, entzogen gewesen wären.

Ferner wurden aus den Beobachtungen Mittel für die einzelnen Stunden und für die verschiedenen Höhen abgeleitet und diese in Curven aufgetragen. Man erhielt so die mittlere verticale Temperaturvertheilung für jede einzelne Stunde. Bis  $4^h 25^m$  a ist in den unteren Schichten bis nahezu 150 m eine Zunahme der Temperatur mit der Höhe vorhanden. Der Temperaturgradient ist am größten in den Stunden vor Mitternacht. Er beträgt da  $1^{\circ}$  für 100 m. In den Stunden nach Mitternacht nimmt dieser Werth beständig ab und erreicht  $5^h$  a den Werth 0. Von diesem Zeitpunkt ab nimmt die Temperatur in den unteren Schichten beständig mit zunehmender Höhe ab. Um  $6^h 25^m$  a ist ein relatives Maximum auffallend, da sich der Erdboden zu dieser Zeit schneller erwärmte als die Münsterspize. Um  $7^h 5^m$  a ist die Temperirung der Luftschichten bis 700 m nahezu gleichmäßig.



Von da an tritt eine allgemeine Abnahme der Temperatur bis zu den höchsten Schichten mit stetig wachsendem Gradienten ein.

Die oberen Schichten zeigten in den Nachtstunden zunächst eine Abnahme der Temperatur, die mit wachsender Nacht schwächer und schwächer wurde, da die Münsterspitze sich ständig abkühlte. Um 3<sup>h</sup> 25<sup>m</sup> p ging diese Abnahme durch weitere Abkühlung der unteren und mittleren Schichten in eine Zunahme über, so daß von 3<sup>h</sup> 27<sup>m</sup> p bis 5<sup>h</sup> 25<sup>m</sup> p die ganze Luftmasse vom Erdboden bis 700 m Höhe, von 5<sup>h</sup> 25<sup>m</sup> bis etwa 7<sup>h</sup> 25<sup>m</sup> p noch die oberen Schichten von 150 m an eine umgekehrte Temperaturschichtung zeigten. Dieser Wechsel in der verticalen Temperaturvertheilung scheint von großer Wichtigkeit beim Studium der verticalen Luftbewegung zu sein. In den Morgenstunden von 2<sup>h</sup> bis 7<sup>h</sup> a dürfte ein energisches Auftreten von verticalen Luftströmungen bis zu einer Höhe von 1000 m ausgeschlossen sein, da zu dieser Zeit die Atmosphäre in vollkommen stabilem Gleichgewichtszustande ist. In den Nachtstunden sind dagegen derartige Bewegungen in den oberen Schichten über 150 m während der Stunden vor und nach Mitternacht durch die verticale Temperaturvertheilung sehr erleichtert.

Auch über die sechste internationale Fahrt, die bekannte Fahrt der „Vega“ über die Alpen, liegen vorläufige Mittheilungen vor<sup>1)</sup>. Am 3. October 1898 lag ein Maximum von 772 mm über England, der Nordsee und Nordwestdeutschland, dessen äußerste Spitze sogar bis Polen reichte. Ueber Finland und über Spanien lagen Depressionen. Ueber dem südlichen Frankreich und der südwestlichen Schweiz lag eine Theildepression, die den Kurs der Vega bestimmte. So fuhren die „Vega“ und die Pariser Sonde am Rande dieser Theildepression hin, der Berliner Ballon blieb im reinen Hochdruckgebiete, der Münchener Ballon „Academie“ fuhr in einem partiellen Gebiete hohen Drucks nach NW. Eine ziemlich zusammenhängende Nebeldecke reichte bis zum Genfer und Neuenburger See, und in den südlichen Alpen thälern herrschte bedeckter Himmel und theilweise Niederschläge.

Es bestätigte sich das schon lange von Hann aus Berggipfelbeobachtungen gewonnene Resultat, daß bis zu den größten Höhen die Temperatur der Anticyklone und deren nächster Um-

1) Met. Zeitschr. Bd. 16. S. 110. 1899.

gebung eine bedeutend höhere ist, wie die des Gebiets der cyclonal gestörten Zone. Die Nullisotherme lag über der Monte Rosa-Gruppe am tiefsten (unter 3000 m), gegen das Juragebiet hin hob sie sich bis 3400 m, über München lag sie 3600 m, über Paris etwa 4000 m. Ueber 4000 m wurde der Temperaturunterschied zwischen der „Bega“ und dem Berliner Ballon sehr bedeutend. Bei 6500 m betrug er  $5^{\circ}$  zu Gunsten des barometrischen Maximums. In den unteren Schichten zeigte sich zeitweise Temperaturumkehr. Der Temperaturgradient betrug im Mittel zwischen 1500 und 7500 m  $0.56^{\circ}$  für 100 m im barometrischen Maximum. Bei der Berliner Fahrt erreichte er in den höheren und höchsten Schichten die auffällige Größe von  $0.47^{\circ}$  —  $0.76^{\circ}$ . Im cyclonal gestörten Gebiet („Bega“) wurde ein bedeutend größerer Gradient beobachtet, er betrug dort zwischen 5000 und 6500 m im Mittel  $0.79^{\circ}$ . Je niedriger die Temperatur der oberen Luftschichten ist, um so größer ist der Temperaturgradient. Die Temperaturumkehr wurde in Berlin und München beobachtet, also im Hochdruckgebiete. In den höheren Regionen tritt ein ziemlich starker Wechsel von relativ feuchten und trockenen Schichten auf. Das Minimum der relativen Feuchtigkeit lag im Hochdruckgebiet bei 4000 bis 5200 m mit ca. 20 %. Die „Bega“ beobachtete eine mehr continuirliche Abnahme der relativen Feuchtigkeit und der Dampfspannung. Die größte Trockenheit lag zwischen 5000 und 6800 m (20 — 30 %).

Auffallend war bei der „Bega“ die gewaltige Zunahme der Windgeschwindigkeit mit der Annäherung und dem Fluge über das Gebirge. Bis ca. 2900 m entspricht sie noch der Stärke der unteren nordöstlichen Thalströmung am Vormittage. Dann steigt sie rasch bis 26 m pro Sekunde in 4300 m Höhe. Dann nimmt sie wieder ab und erreicht selbst in den größten Höhen kaum noch die Hälfte dieser Größe. Die südöstliche Luftströmung reichte bis 10000 und 11000 m hinauf.

Ueber die internationale Simultanfahrt am 24. März 1899 berichten die österreichischen Meteorologen. Es stiegen am genannten Tage in Wien innerhalb einer Stunde zwei Ballons, die fast genau dieselbe Höhe erreichten, von denen der erste südöstlich von Warschau, der zweite aber zwischen Pest und

---

1) Met. Ztschr. Bd. 16. S. 353. 1899.

Romorn landete. Die Luftdruckvertheilung war sehr complicirt. Ein ausgesprochenes Maximum war nicht vorhanden, aber vier nicht sehr tiefe Minima lagen im Westen Europas. Die Luftdruckvertheilung in größerer Höhe war dagegen viel einfacher. In 5000 m Höhe zeigte sich nur nordöstlich von Petersburg ein deutliches Minimum, und ganz Europa bildet nur die südwestliche Hälfte einer ungeheuren fast elliptischen Cyclone. Hieraus ergab sich die Flugrichtung der Ballons. Die internationalen Ballons wurden durchweg nach NE getragen. Die beiden Wiener Ballons (der erste war eine Sonde, der zweite bemannt) wurden beim Auflassen zunächst nach SSE getragen. Der bemannte „Jubiläumsballon“ gerieth aber nach 4 Stunden Fahrt plötzlich in einer Höhe von 3000 m, noch unterhalb der Wolkendecke, in eine Strömung, welche ihn nach NE trug, als er sich über Eisenburg in Ungarn befand. Während dieser Fahrt wurde die Wolkendecke überschritten und die Orientirung verloren. Als man sie wiedergewann, war man über der großen Schüttinsel, also das Raabthal ziemlich genau abwärts geflogen, man flog aber wieder nach SSE und landete bei Tarjan, etwa in der Mitte zwischen Romorn und Budapest. Der Umkehrpunkt lag wahrscheinlich bei Neuhäusel an der Neutra (Ungarn). Dieser zweite Umkehrpunkt dürfte etwa 500 m höher gelegen haben als der erste. Diese Hebung des Niveaus für den SW-Wind ist wohl dem raschen Ansteigen des Barometers an der Erdoberfläche zuzuschreiben. Wahrscheinlich wurde auch die Sonde erst nach SSE getrieben, erreichte aber die Höhe des Südoststroms sehr rasch. Das Barogramm wie das Thermogramm der Sonde verlaufen mehr als zwei Stunden fast horizontal. Diese Minimaltemperatur betrug  $-21^{\circ}$ . Ein Thermograph im Innern des Ballons zeigt zunächst ein Sinken der Temperatur bis  $-3.6^{\circ}$ , dann ein Ansteigen bis  $22.7^{\circ}$ ! In Folge davon hat er sich also so lange auf gleicher Höhe zu halten vermocht.

Der „Jubiläumsballon“ registrirte mehrfach Temperaturumkehr, namentlich in 3200—3600 m Höhe. Die Temperaturabnahme mit der Höhe ist auffallend gering, dem nebligen Tage entsprechend. Von 3000 bis 3500 m betrug sie nur  $0.2^{\circ}$  für 100 m. Auch die Sonde zeigte Temperaturumkehr in 2000 bis 3600 m Höhe. Da sie bei Lublin durch eine Wolkendecke fiel, so zeigte sich auch beim Abstieg eine Temperaturumkehr, woraus sich die Dicke der Wolkenschicht auf etwa 1000 m berechnet. Die

Temperaturangaben der Sonde sind durchschnittlich  $4-5^{\circ}$  niedriger, als die des „Fubiläumsballons“.

Henry<sup>2)</sup> hat ausführliche Untersuchungen über den Regenschall der Vereinigten Staaten veröffentlicht. Die Resultate beruhen auf Beobachtungen aus den Jahren 1870—1896. Die Regenmesser mußten leider meist auf Dächern aufgestellt werden, was einen Fehler von  $5-8\%$  gegen die Aufstellung auf dem Erdboden veranlaßte. Es wird im Allgemeinen angenommen, daß die wirklichen Regenmengen um etwa  $10\%$  größer sind als die gemessenen. Sodann wurden die Fehler der Mittel genauer untersucht. Dabei ergab sich, daß mindestens eine Beobachtungsreihe über 35—40 Jahre nöthig ist, um Mittel zu erhalten, die nicht mehr als  $5\%$  vom Normalwerthe abweichen.

Durch sehr reiche Regenmengen ist die Westküste bis zur Sierra Nevada und dem Cascadengebirge ausgezeichnet. Nach Osten hin erstreckt sich bis etwa  $100^{\circ}$  w. L. ein trockenes Gebiet. Von hier bis zur Ostküste erfolgt eine regelmäßige Zunahme des Regenschalls. In dem schmalen Streifen von Cap Flattery bis zur mittleren Küste von Oregon und östlich bis zur Kette der Coast Range fallen die größten Regenmengen, nämlich im jährlichen Durchschnitt 2000—2500 mm. Die Neah-Bay (der Vancouver Insel gegenüber in der Fuca-Straße) hat das Maximum von 2800 mm. Die absolut größte bisher gemessene Jahresmenge betrug 3455 mm. Sehr merkwürdig und bisher unerklärt ist die außerordentlich starke Abnahme der Regenmenge an der Südküste der Fucastraße nach Osten hin. Dort nimmt von der Neah-Bay bis Fort Townsend die Regenmenge von 2800 bis 560 mm ab, obwohl die Entfernung nur 140 km beträgt. Auch nach Osten und Süden hin bis zu dem Gebiet zwischen der Coast Range und der Sierra Nevada nimmt die Regenmenge ab. Die Thäler von Sacramento und Joaquin haben nur 500 bzw. 250 mm. Henry sagt, daß die Regenwinde meist die Landwinde, die Seewinde aber die trockenen Winde sind. Das wäre eine sehr auffallende und merkwürdige Beobachtung. Die Sierra Nevada ist natürlich sehr reich an Regen, nach Osten zu nehmen die Niederschläge naturgemäß ab. Das große, östlich von den Rocky Moun-

---

1) Henry, Rainfall of the U.S. Washington 1897. U.S. Department of Agriculture, Weather Bureau, Bulletin D.

tains begrenzte Hochplateau zeigt ebenfalls kleine Regenmengen (125—375 mm). Der Südrand desselben hat die kleinsten überhaupt in den Vereinigten Staaten vorkommenden Regenmengen. In Utah hat das Gebiet des großen Salzsees die kleinste Regenmenge (110 mm), die Gilawüste hat nur 70 mm Regen im Jahre. Die absolut kleinste Regenmenge ist in Indio (Californien) mit 2½ mm beobachtet worden. Am westlichen Abhange der Rocky Mountains ist die Zunahme der Niederschläge sehr gering. Nur im westlichen und nördlichen Idaho fällt 750 mm Regen. Im Gebirge fehlen die Messungen. In den großen Ebenen östlich des Felsengebirges fällt 250—500 mm Regen. Am Fuße des Gebirges nimmt er zunächst ab, um dann weiter nach Osten wieder anzusteigen. Weiter nach Osten von dem 100. Längengrade an nimmt die Regenmenge fortwährend zu, südlich aber stärker als nördlich. Bis zum oberen Mississippi beträgt die Zunahme z. B. 300 mm, bei New Orleans 800 mm. Bis zum Superior See erreicht man Regenmengen von 750 mm. Zwischen der canadischen Grenze, 40° n. B. und nach Westen zu 92° w. L. fallen bis 1000 mm. Das Seengebiet hat bis 900 mm Regen. Der nördliche Theil der atlantischen Küste erhält bis 1250 mm Niederschläge. An den Südostabhängen der Alleghanies und in Nordcarolina bis Cap Hatteras fallen 1680 mm, an der Südostküste von Florida, an der Mississippiimündung bis über Mobile hinaus erreicht die Niederschlagsmenge 1790 mm, das Maximum im ganzen Osten. Auf dem Gipfel des Mt. Washington fallen 2120 mm, 48% davon allein in den Monaten Juni bis September.

Betreffs der jährlichen Periodicität scheidet das Felsengebirge das ganze Gebiet in zwei Hälften. Westlich davon fällt die Hauptregenmasse in den kälteren Monaten, östlich in den wärmeren. Im Allgemeinen kann man vier Haupttypen unterscheiden. 1) Der Westen mit ausgesprochenem Winterregen und somnerlicher Dürre, 2) die central gelegenen Gebiete mit ausgeprägtem Frühlingsommerregen und einem Minimum im Winter, 3) der Südosten mit Spätsommer- und Herbstregen, 4) der Nordosten, in dem sich der Regen über das ganze Jahr gleichmäßig vertheilt. In den großen Ebenen fallen im April bis September etwa 70% der ganzen Regenmenge, östlich des Mississippi aber nur 50%. Daher ist das erstere Gebiet für den Getreide-

bau vorzüglich geeignet, obwohl es regenärmer ist, als der Osten und Süden.

Außergewöhnlich große Niederschläge kommen in den Wüsten Californiens vor. So fielen in Palmetto (Nevada) und in Campo (Californien) 224 und 292 mm in einer Stunde. Das Beobachtungsmaterial ist hier aber unzureichend. Solche abnorme Werthe treten auch östlich des 105. Längengrades, an der Küste des Golfs und der südatlantischen Küste auf, zum Theil im Gefolge von Hurricans.

Ganz ungeheure Regenmengen fallen übrigens am Fuße des Kamerun-Pid<sup>1)</sup>. Dieser Regenfall wird nur von dem der Khassiberge in Indien (Cherrapandshi) übertroffen. Folgende Tabelle giebt ein Bild:

Debundja ca. 4° 8' N, 9° 0' E. Höhe 5 m.							
Mittlerer Regenfall 1895, 1896, 1897. in mm.							
Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	August
258	283	356	399	830	1524	1308	1018
September		October		November		December	
1562		1058		593		217	
				9406			
Debundja				Gouvernementsitz in Kamerun			
1895				8968 mm			
1896				9780			
1897				9469			
				3646			
				3502			

Die längste Trockenperiode dauerte in Debundja 1897 im December 14 Tage.

Noch regenreicher ist Vibundi, nördlich von Debundja. Nächst den Khassibergen ist Vibundi der regenreichste Ort der Erde. 1897 fielen dort 10485.5 mm Regen. Im August fielen dort allein 2216 mm. 1897 hatte Vibundi 237, Debundja etwa 260 Regentage. Im August 1898 fiel also in Vibundi ebensoviel Regen, als an der regenreichsten Stelle Nordamerikas im Jahre.

Ueber das Montblanc-Observatorium von Ballot berichtet Hann<sup>2)</sup>. Das Fausen'sche Observatorium hat bisher keinerlei Beobachtungsergebnisse geliefert, ja es fehlt jede Kunde, ob das mit so großen Kosten eingerichtete Observatorium je in Thätigkeit war, während Ballot 1898 bereits seinen dritten

1) Met. Ztschr. Bd. 16. S. 215. 1899.

2) Ebendaf. S. 188. 1899.

Band veröffentlichte. Das Observatorium ist bekanntlich von Ballot aus eigenen Mitteln auf den Bosses errichtet worden<sup>1)</sup>. Hann hat aus den im dritten Band der *Annales de l'Observatoire Météorologique du Montblanc* gegebenen Beobachtungen die Mittelwerthe berechnet. Unterdessen sind auch die von Ballot berechneten Mittel erschienen.

Das Temperaturmaximum tritt auf dem Montblanc um 1 bis 1½ Stunden früher auf, als unten, desgleichen auch das Tagesminimum. Die tägliche Amplitude war in Chamounix 9°20', auf dem Montblanc 3°50'. Dieser hohe Werth für den Montblanc ist wohl auf die Strahlung der Schneedecke zurückzuführen. Die Wärmeabnahme mit der Höhe war zwischen Chamounix und den Bosses im Mittel der Sommermonate 0°62' für 100 m. Der tägliche Gang derselben ist nicht sehr ausgeprägt; das Maximum 2<sup>h</sup> p betrug 0°73', das Minimum 6<sup>h</sup> a 0°53'.

Die correspondirenden Temperaturmittel und Extreme auf dem Montblanc und in Chamounix sind sehr merkwürdig. Sie betragen:

	Höhe	21.—31. Aug. 1891 (11 Tage)			Sept. 1891 (25 Tage) 1.—8; 14.—30.		
		Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.
Chamounix . . .	1086	14·6	26·0	7·3	11·3	25·7	0·6
Grands Mulets.	3021	1·7	8·4	—2·0	—	—	—
Montblanc . . .	4359	—6·8	0·6	—13·0	—6·0	3·1	—16·7

	Höhe	1.—26. Oct. 1891 (26 Tage)			Juli 1892 (28 Tage)		
		Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.
Chamounix . .	1086	9·8	19·7	1·0	15·1	27·8	5·2
Grands Mulets	2021	(1·5)	(13·8)	(—4·8)	—	—	—
Montblanc . .	4359	—7·9	—1·5	—13·2	—6·5	3·1	—14·3

	Höhe	1.—19. Aug. 1892 (19 Tage)		
		Mittel	Max.	Min.
Chamounix . . . . .	1086	16·8	31·2	6·9
Grands Mulets . . . . .	3021	—	—	—
Montblanc . . . . .	4359	—4·7	4·5	—11·5

Im August 1892 war eine sehr heiße Periode. Am 17. Aug. stieg in Chamounix das Thermometer Vor- und Nachmittags auf 31°, auf dem Montblanc nur auf 3·1° und zwar schon um 9<sup>h</sup> a, zu Mittag war die Temperatur nur 1·5°, die Temperaturdiffe-

1) Ueber Janssens Observatorium siehe dies. Jahrb. Bd. 29. S. 80. 1893.

renz gegen unten also  $29.5^{\circ}$ . Am 14. war das Maximum oben  $4.4^{\circ}$  auch schon um 9<sup>h</sup>a. Man muß fast an eine Besonnung oder Wärmereflext glauben. Die Nachmittagsmaxima überschritten  $1.5^{\circ}$  nicht. Auf dem Montblancgipfel wird die Lufttemperatur an den heißesten Tagen nicht über den Gefrierpunkt hinaus gekommen sein.

Man berechnet unter Berücksichtigung der Temperaturabweichung von der normalen auf dem St. Bernhard folgende Mittelwerthe für den Montblanc:

Aug. 1891	Sept. 1891	Oct. 1891	Juli 1892	Aug. 1892
— $5.3^{\circ}$	— $6.9$	— $9.6$	— $6.6$	— $6.4$

oder im Ganzen

Juli —  $6.6^{\circ}$  Aug. —  $6.0$  Sept. —  $6.9$  Oct. —  $9.6$ .

Als Sommertemperatur auf dem Montblancgipfel kann man —  $9.5^{\circ}$  im Mittel annehmen, im Januar müßte der Gipfel —  $24^{\circ}$  haben.

Ballot hat auf dem Montblancgipfel einen Tunnel in den Firn getrieben. Die Thermometer waren 0.3 m bis 0.4 m in das Eis eingelassen und nach Verlauf einer Stunde abgelesen. Die Nullpunkte waren vorher bestimmt worden. Es ergab sich: Entfernung vom Tunnelleingang:

4	6	7	8	10	11.5	13	18	23	28 m.
Dicke des Eises (des Daches des Tunnels):									
2.5	3.0	3.5	4.0	5.0	5.5	6.5	8.5	10.5	13 m.
Temperatur:									
— $14.5$	— $15.0$	— $15.5$	— $16.1$	— $16.6$	— $16.6$	— $16.8$	— $16.7$	— $16.6$	— $16.5^{\circ}$ .

Die Temperatur außerhalb war (7. Sept. 1895) —  $5.0^{\circ}$ , im Hintergrunde des Tunnels —  $16.4^{\circ}$ . Die mittlere Temperatur des Firns auf dem Montblancgipfel ist —  $16.8^{\circ}$  bis —  $16.6^{\circ}$ .

Eine Firnmasse von 1 m Mächtigkeit „setzt“ sich im Laufe des Jahres um 0.058 m, eine andere Bestimmung lieferte 0.046 m jährlich. Die letzte Zahl gründet sich auf Beobachtung einer 13 m mächtigen Firnschicht innerhalb 4 Jahren.

Die Dichte des Firns war auf den Grands Mulets in 0.3 m Tiefe 0.484, in 0.5 m 0.477 (Winterschnee), das Gletschereis hatte das relative Gewicht 0.877. Der Schnee hatte noch keine sichtbare körnige Structur, das Eis war undurchsichtig, fein-



körnig und sehr verschieden von dem Eis der unteren Gletschertheile, wo die Körner durchsichtig sind und sehr große Dimensionen haben.

Im Winter 1895 auf 1896 fielen auf dem Montblanc sehr große Schneemassen, die beim Observatorium Ballot im Sommer 1—2 m mächtig waren. Das relative Gewicht des Schnees, vom etwaigen Alter eines Monats war nahe an der Oberfläche 0·34, vom Winterschnee 0·38. Im Firntunnel auf dem Gipfel war das relative Gewicht des Firns überall 0·86, am Mer de Glace beim Montanvert (1850 m Höhe) 0·91. Dies ergibt folgende Zusammenstellung:

Relat. Gewicht des Schnees im 4359 m	0·40;	in 3070 m	0·48;
" " " Firns in 15 m Tiefe in 4792 m	0·86;		
" " " Gletschereises in 3020 m	0·88 in 1850 m	0·91.	

Das relative Gewicht nimmt also nach unten zu. Ferner sieht man, daß sich harter Firn, wahres Eis an Ort und Stelle bilden kann, ohne Seitendruck und Schmelzung bei einer constanten Temperatur von  $-14^{\circ}$  bis  $-17^{\circ}$  C.

Damit sich Schnee vom relativen Gewicht 0·34, zu Firn vom relativen Gewicht 0·86 verdichtet, muß das relative Gewicht um 0·52 oder 60 % zunehmen. Die Beobachtungen ergaben, daß sich der Firn an derselben Stelle um 50 % im Jahr verdichtet. Demnach bedarf es 12 bis 15 Jahre, damit sich ein Gletscher bildet.

Die jährliche Niederschlagsmenge auf dem Montblancgipfel schätzt Ballot auf mehr als 0·6 m.

### III.

## Chemie und chemische Technologie.

---

### Ueber die Theorie der Lösungen.

Wer die Entwicklung der Chemie in neuerer Zeit nur einigermaßen verfolgt hat, der wird beobachtet haben, wie neben dem großen Gebiete der organischen Chemie besonders auch die Grenzgebiete zwischen Physik und Chemie Gegenstand eingehender Studien geworden sind. In großen und kleinen Werken, in besonderen Zeitschriften wie in zerstreuten Abhandlungen werden Probleme der theoretischen, allgemeinen oder physikalischen Chemie bearbeitet, die zum Theil wenigstens weit über das rein wissenschaftliche Interesse hinaus ragen und deren Lösung praktische Erfolge bereits gebracht hat oder doch zu liefern verspricht. Am ehesten wird man an die Elektrochemie zu denken haben, in der auf metallurgischem Gebiete bereits Erhebliches geleistet worden ist. Aber auch die Theorie der Lösungen ist zu einem solchen Grade der Entwicklung gediehen, daß sie dem Chemiker schon wiederholt hervorragende Dienste gethan hat; es sei nur an verschiedene Arten der Molekulargewichtsbestimmungen, wie an den Versuch erinnert, die analytischen Reactionen durch Betrachtung derselben von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus minder empirisch zu gestalten, als sie bisher sich darstellten (vergl. dieses Jahrbuch 32. 1896 S. 224). In der That liegt für jeden Chemiker die Nothwendigkeit vor, sich mit den Grundzügen dieser Theorie bekannt zu machen; und diese lassen sich darlegen, auch ohne daß man von höherer Mathematik Gebrauch macht, die allerdings für ein tiefer gehendes Studium der einschlägigen Fragen unentbehrlich ist.

Wir wollen versuchen, die Grundzüge dieser Theorie der Lösungen im Folgenden möglichst einfach zu entwickeln, wobei uns insbesondere eine Arbeit von L. Erhard<sup>1)</sup> über verdünnte Lösungen und elektrolytische Dissociation und von J. H. van't Hoff<sup>2)</sup> über die Theorie der Lösungen gute Dienste leisten werden; in gleichem Sinne sind auch einige Lehrbücher benutzt worden.<sup>3)</sup>

Bis 1857 dachte man sich die Lösungen als Gemische aus den Molekülen des Lösungsmittels und des gelösten Körpers. Die Moleküle mußten sich — auch wenn die Lösung scheinbar im Zustande der Ruhe war — fortgesetzt und lebhaft bewegen, wodurch die latente Wärme der Auflösung ihre Erklärung fand. Nun bestand aber ein Widerspruch in den Thatsachen, daß Salze in ihren Auflösungen schon durch schwache elektrische Ströme zerlegt werden, während andererseits die verhältnismäßig hohen Bildungswärmen der Salze auf beträchtliche hierbei auftretende Molekularbewegungen schließen ließen und mithin der Bestand des Salzes durch starke Kräfte herbeigeführt und erhalten gedacht werden mußte. Clausius stellte daher 1857 die Hypothese auf, das Salz sei in der Lösung schon in seine Ionen zerlegt und der Strom verursache nur die räumliche Trennung der Ionen und ihre Wanderung zu den Elektroden. Wird z. B. Kochsalz in Wasser gebracht, so ist es zunächst noch in unveränderten Molekülen vorhanden. Die Theilchen der Flüssigkeit führen aber heftige Bewegungen aus und müssen dabei auf die Kochsalzmoleküle stoßen. Hierbei ist nun anzunehmen, daß nicht immer die beiden Atome des Kochsalzmoleküls gleich stark getroffen werden, sondern daß das eine Atom stärkere Stöße empfängt, als das andere. Dies muß die Bewegung des betreffenden Atoms im Molekül so stark beschleunigen, daß schließlich der Bestand des Moleküls aufgehoben wird und seine beiden Atome als elektrisch geladene Ionen in Erscheinung treten. Woher allerdings die elektrische Ladung kommt, ist noch nicht aufge-

1) Chem. Ztg. 23. 1899 S. 283. 285.

2) Sammlung chemischer Vorträge, Bb. 5, Heft 1, Stuttg. 1900.

3) Für Anfänger empfehlenswerth: Ostwald, Grundriß der allg. Chemie; Lüpke, Grundzüge der Elektrochemie; Rudolphi, allg. und physik. Chemie; Abegg und Herz, chemisches Praktikum u. s. w.

klärt (vergl. später). Trotzdem schon Clausius auf den Unterschied zwischen freien Atomen und elektrisch geladenen Ionen hinwies, vergingen doch etwa 30 Jahre, ehe seiner Theorie Beachtung zu Theil wurde. Dann aber fanden sich Thatsachen, die zu derselben Hypothese führten, und zwar betrafen dieselben die Aenderungen, welche der Gefrierpunkt eines Lösungsmittels und sein Siedepunkt erfahren, wenn man in der Flüssigkeit Salze auflöst, sowie die Erscheinungen des osmotischen Drucks. Es war natürlich schon lange bekannt, daß eine Lösung schwerer gefriert und siedet, als das Lösungsmittel; gesetzmäßige Beziehungen für diese bekannten Erscheinungen fand aber erst Raoult auf. Es ergab sich nämlich, daß Lösungen verschiedener Stoffe in gleichem Lösungsmittel dann gleiche Erniedrigungen des Gefrierpunktes und Erhöhungen des Siedepunktes aufweisen, wenn die in gleichen Mengen des Lösungsmittels gelösten Beträge sich verhalten wie die Molekulargewichte der gelösten Stoffe. Von dieser Regel machen nun Lösungen von Elektrolyten insofern Ausnahmen, als bei ihnen die beobachtete Temperaturänderung stets größer ist, als dem Raoult'schen Gesetze entsprechen würde. Die einfachste Erklärung dieser Erscheinung ist durch die Annahme gegeben, daß in Lösungen von Elektrolyten mehr Einzeltheilchen vorhanden sind, als nach dem Gewichte des angewendeten Stoffes und seinem Molekulargewichte anzunehmen sein würde. Dies führt aber zur Clausius'schen Hypothese.

Die Beobachtungen des osmotischen Drucks ergeben zwar den gleichen Schluß, bedürfen aber, wie L. Erhard, dessen oben angeführter Abhandlung wir hier zunächst folgen, ausdrücklich hervorhebt, doch einer besonderen Erläuterung. Wenn man von zwei gleich großen Gefäßen, die durch einen Hahn miteinander verbunden und mit Manometern versehen sind, das eine mit Kohlensäure von gewöhnlichem Drucke füllt, das andere luftleer macht und dann den Hahn öffnet, so zeigen fast augenblicklich die Manometer den gleichen Druck ( $1\frac{1}{2}$  Atmosphäre) an; es befindet sich also in beiden Gefäßen jetzt Kohlensäure von dem halben Anfangsdruck, und die Druckdifferenz zwischen den beiden Gefäßen ist die bewegende Kraft für die Kohlensäuremoleküle gewesen. Aber eine gleiche Vertheilung der Gase findet auch statt, wenn z. B. das obere Gefäß mit Wasserstoff, das untere mit Kohlen-

säure gefüllt waren, beide von Atmosphärendruck, nur daß in diesem Falle nach Oeffnung des Hahnes an den Manometern keine Aenderung des Druckes abzulesen ist. Freilich dauert es ziemlich lange, gelegentlich einige Tage, bis die Gase in beiden Gefäßen völlig gleichmäßig gemischt sind. Aber es muß offenbar, da diese Mischung doch schließlich eintritt, eine Kraft die Molekeln an einander vorbeitreiben, die hier nicht in Druckdifferenzen zu suchen ist, sondern im sog. Partialdruck, den jedes Gas besitzt. Zwar stehen nun die Molekeln jedes Gases nur unter ihrem Partialdruck und haben keinen Gegendruck zu überwinden; indessen werden sie beim Vorbeigange an Molekeln des anderen Gases etwas erleiden, was der Reibung sehr nahe kommt, und hieraus erklärt sich die Verzögerung in der Vermischung der beiden Gase.

— Wie sich die Gase verhalten, so verhalten sich nun aber auch Flüssigkeiten gegen einander: sie mischen sich durch gegenseitige Diffusion, wobei der Gesamtdruck an jeder Stelle der sich berührenden Flüssigkeiten wie der Mischung gleich groß bleibt. Ein besonderer Fall ist die Verührung zwischen Lösungsmittel und Lösung, denn hier wird einerseits das Lösungsmittel die Lösung zu verdünnen suchen, andererseits wird der gelöste Körper in das Lösungsmittel diffundiren, wobei nur der Partialdruck der Moleküle des gelösten und des lösenden Stoffes die Ursache der Molekularbewegungen bildet. Diesen Partialdruck bei Lösungen bezeichnet man nun eben als osmotischen Druck. Die Summe des osmotischen Druckes vom Lösungsmittel und vom gelösten Körper bildet den Gesamtdruck, und dieser ist in der Flüssigkeit überall gleich groß. Von diesem osmotischen Drucke wird freilich (des Reibungsverlustes zwischen den Molekülen wegen) nur ein sehr kleiner Theil wirklich Bewegung der Molekeln in der Druckrichtung bewirken; dieser Druck überträgt sich dann auch auf die übrige Flüssigkeit. Bezeichnet  $a$  den Druck des Lösungsmittels auf Theilchen desselben in der Lösung,  $b$  den Druck des Lösungsmittels der Lösung auf Theilchen des reinen Lösungsmittels und  $c$  den osmotischen Druck des gelösten Körpers in der Lösung, so ist  $a = b + c$ .

— Der osmotische Druck ist (in einer später zu besprechenden Art und Weise) direct meßbar, wenn auch nicht ohne Schwierigkeiten; er läßt sich aber auch berechnen, denn es hat sich ergeben, daß verdünnte Lösungen von gleichem osmotischen Druck auch gleichen Gefrier- und Siedepunkt besitzen, daß osmotischer

Druck einerseits und Gefrier- und Siedepunktänderung andererseits einander proportional sind. Es hat sich endlich herausgestellt, daß der osmotische Druck gelöster Stoffe genau so groß ist, wie der Gasdruck, den die gelöste Substanzmenge ausüben würde, wenn sie bei der Temperatur der Lösung ein dem der Lösung gleiches Volumen in Gasform erfüllte. — Diese Regeln und Gesetze stimmten stets, sobald es sich um Lösungen handelte, welche die Elektrizität nicht leiteten. Aber bei Elektrolytlösungen wurde der osmotische Druck stets größer gefunden, als er berechnet worden war. Auch hier mußte die Clausius'sche Hypothese zur Aufklärung des Widerspruchs dienen, wie weiter hinten ausgeführt werden soll.

J. H. van't Hoff, zu dessen oben angeführter Arbeit wir uns nunmehr wenden, bemerkt zunächst, daß die Gesetze, welche den Inhalt unsrer Theorie der Lösungen bilden, sogenannte Grenzzetze sind, d. h. nur für einen bestimmten Fall, nämlich den unendlich großen Verdünnung der Lösung, streng ableitbar sind. Dieser Umstand macht sich indessen hauptsächlich nur in der Elektrochemie merklich geltend; die Regeln über die elektrolytische Dissociation stimmen eben nur unter der Voraussetzung unendlich großer Verdünnung. In anderen Fällen ist meist ohne weiteres ein ausreichendes praktisches Resultat bei Anwendung der Lösungsgesetze zu erzielen. Thierische und pflanzliche Flüssigkeiten z. B. sind als fast unendlich verdünnt anzusehen, so daß hier die Gesetze ohne Weiteres gelten; bei Molekulargewichtsbestimmungen handelt es sich aber zumeist weniger um Neuermittlung, als vielmehr um Berichtigung oder Auswahl schon anderweit gefundener Werthe.

Das Grundgesetz der Lösungen lautet: Der osmotische Druck einer Lösung entspricht dem Drucke, welchen die gelöste Substanz bei gleicher Molekularbeschaffenheit als Gas oder Dampf in gleichem Volumen und bei derselben Temperatur ausüben würde.

Dieses von van't Hoff zuerst aufgestellte Gesetz ist schon oben in einer anderen Formulirung angeführt worden und kann auch, unter Bezugnahme auf ein sogleich anzuführendes Experiment, dahin ausgesprochen werden, daß die Molekeln einer gelösten Substanz bei osmotischen Vorgängen gegen eine halbdurchlässige Membran denselben Druck ausüben, mit welchem sie in

Gasform bei derselben Concentration und der gleichen Temperatur auf die Gefäßwandung drücken würden.

Die ersten Versuche, den osmotischen Druck experimentell zu studiren, hat Traube im Jahre 1867 gemacht; wichtiger sind jedoch die von Pfeffer 1877 ausgeführten und dann weiterhin mehrfach modificirten Experimente, über die hier kurz berichtet werden soll. Zur Messung des osmotischen Drucks wird eine halbdurchlässige (semipermeable) Membran oder Wand benutzt, die wohl das Lösungsmittel, aber nicht den gelösten Körper durchgehen läßt. Die Herstellung einer solchen Wand, die ja den bedeutenden osmotischen Druckkräften Widerstand leisten muß, ist nicht leicht. Zumeist kocht man eine poröse Thonzelle so lange mit Wasser aus, bis sie durch und durch beneßt ist, füllt sie dann mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz und stellt sie in eine Kupfervitriollösung. Es findet Diffusion der beiden Lösungen in entgegengesetzter Richtung statt und an der Berührungsstelle entsteht eine Niederschlagsmembran von Kupferferrocyanid  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , etwa in der Mitte der Zellwand. Die Zelle wird dann innen und außen sorgfältig gereinigt und ist nun zum Versuche fertig. Uebrigens besitzen auch feuchte thierische Blase, Hautschut, ja gewisse Mineralien (Zeolithe) Halbdurchlässigkeit. Wahrscheinlich löst oder absorbirt oder bindet (allerdings nur locker) die Masse der semipermeablen Substanz den einen Bestandtheil, den andern dagegen nicht. Eine vorzügliche halbdurchlässige Schicht bildet der Protoplasmaschlauch der Pflanzenzelle, den H. de Vries 1884 zu Molekulargewichtsbestimmungen durch Plasmolyse benutzte. In ähnlicher Weise haben Donders und Hamburger mit thierischen Membranen (den rothen Blutkörperchen) osmotische Untersuchungen angestellt. Doch sind diese Verfahren weit schwieriger auszuführen, als der Pfeffer'sche Versuch mit der Niederschlagsmembran.

Pfeffer füllte die Zelle, deren Vorrichtung beschrieben wurde, mit einprocentiger Rohrzuckerlösung und verschloß sie mit einem dichten Verschuß, der das nach dem Innern der Zelle offene Manometer trug. Die Zelle wurde hierauf in reines Wasser gestellt, von dem eine sehr kleine Menge durch die Membran in's Innere einbrang. Das Manometer zeigte dann direct die Druckerhöhung im Innern, den osmotischen Druck, an. Allerdings vergingen mehrere Wochen, ehe der Maximalstand

des Manometers erreicht wurde; dann hielt sich derselbe aber constant, und es war somit in Atmosphären der Druck anzugeben, den die Molekeln des Zuckers auf die Fläche ausübten, welche dem Manometerquerschnitt gleichkam. Der osmotische Druck zeigte sich dabei in hohem Grade von der Temperatur abhängig.

Nach dem Gesetze von Gay-Lussac wächst der Druck der Gase bei gleich gehaltenem Volumen und gleichen Temperaturänderungen um den gleichen Betrag. Er ist nämlich (1)  $P_t =$

$$P_o(1 + \alpha t) \text{ oder } P_o = \frac{P_t}{1 + \alpha t}.$$

Uebertragen wir dies Gesetz auf den osmotischen Druck des gelösten Körpers, so bedeutet  $P_t$  den osmotischen Druck bei  $t$  und  $P_o$  denselben bei  $0^\circ$ , während  $\alpha$  der Ausdehnungscoefficient ist. Es fand nun Pfeffer die folgenden Werthe:

$t^\circ \text{ C}$	$P_t$ Atm.	$P_o$ Atm.
7 . . . . .	0.664 . . . . .	0.647
14 . . . . .	0.681 . . . . .	0.648
22 . . . . .	0.721 . . . . .	0.667
32 . . . . .	0.716 . . . . .	0.641
36 . . . . .	0.746 . . . . .	0.659

0.652 im Mittel.

Zu demselben Resultate würde man auch auf dem Wege einer theoretischen Ableitung gelangen. Der osmotische Druck ist dem Gasdruck vergleichbar, weshalb Proportionalität einerseits zwischen Concentration der Lösung und osmotischem Drucke, andererseits zwischen absoluter Temperatur und osmotischem Drucke bestehen muß. Man kann daher die folgende Gleichung aufstellen:

$$(2) PV = R(1 + \alpha t)$$

worin  $P$  den osmotischen Druck in Atmosphären bedeutet,  $V$  das Volumen des gasförmigen Grammmoleküls in Litern oder der Lösung in Litern, die ein Grammmolekül des gelösten Körpers enthält, ausdrückt und  $R$  eine Constante ist, die für Gase wie gelöste Körper gilt.  $\alpha$  ist, wie bekannt, 0.00366 bis 0.00367. Nun läßt sich  $R$  für Sauerstoff berechnen. Für den Gasdruck  $P = 1$  und die Temperatur  $t = 0^\circ$  wiegt 1 l Sauerstoff 1.429 bis 1.4298 g (vergl. Jahrb. 35. 1898 S. 233). Setzen wir 1.429 als richtigen Werth und das Grammmolekül zu

$$2.15.88 = 31.76 \text{ ein, so ist } V = \frac{31.76}{1.429} = 22.226 \text{ l. Da}$$



$P = 1$  ist, so wird  $PV = 22 \cdot 226$  und also  $22 \cdot 226 = R(1 + \alpha C) = R$  sein. Die Formel des Rohrzuckers  $C_{12}H_{22}O_{11}$  ergiebt das Molekulargewicht 339·48 (für  $H = 1$ ,  $O = 15 \cdot 88$  und  $C = 11 \cdot 9$ ). Angewendet wurde einprocentige Zuderlösung, d. h. eine Lösung von 1 g Zucker in 100 g Wasser, die das Gesamtvolumen von ungefähr 100·6 ccm besitzt. Demgemäß würde ein Grammolekül in  $339 \cdot 48 \cdot 100 \cdot 6 = 34151 \cdot 7$  ccm oder 34·152 l einer solchen Lösung enthalten sein. Aus (2)

$$\text{folgt } P = \frac{R(1 + \alpha t)}{V} = \frac{22 \cdot 226}{34 \cdot 152} = 0 \cdot 651 \text{ Atmosphären, was}$$

fast genau mit oben angeführtem, experimentell ermittelten Werthe übereinstimmt. — Das gleiche Resultat wäre auch noch auf folgendem Wege zu erhalten. 1 l Sauerstoff von  $0^\circ = 1 \cdot 429$  g Sauerstoff übt den Druck einer Atmosphäre aus. Es entsprechen sich aber 31·76 g Sauerstoff und 339·48 g Rohrzucker oder 1·429 g Sauerstoff und 15·274 g Rohrzucker. Wenn man die kleine Menge Wasser vernachlässigt, die in die Zelle eingebracht ist, so beträgt die Menge der Lösung 100·6 ccm mit 1 g Rohrzucker; 1 l der Lösung würde also 9·94 g Rohrzucker enthalten. Mit 1 l Sauerstoff sind in Bezug auf den osmotischen Druck gleichwerthig 15·274 g Rohrzucker, und zwar würden sie 1 Atmosphäre Druck ergeben. Wir bekämen also die Proportion

$$15 \cdot 274 \text{ g Rohrzucker} : 9 \cdot 94 = 1 \text{ Atm.} : x \text{ und } x = \frac{9 \cdot 94}{15 \cdot 274} = 0 \cdot 651 \text{ Atm., wie oben gefunden.}$$

Bei constanter Temperatur ändert sich der osmotische Druck proportional zum Gehalte der Lösung. So fand Pfeffer bei  $15^\circ$  für einprocentige Zuderlösung 0·691, für zweiprocentige 1·337, für vierprocentige 2·739 und sechsprocentige 4·046 Atm. Druck. Diese Werthe verhalten sich annähernd wie 1 : 2 : 4 : 6 zu einander. — Bei constantem Volumen ist der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional. So ergiebt sich für dieselbe Zuderlösung bei  $273^\circ$  absoluter Temperatur ( $0^\circ C$ ) 0·649, bei  $279 \cdot 8^\circ$  0·664, bei  $286 \cdot 8^\circ$  0·686 und bei  $288 \cdot 5^\circ$  0·691 Atm., also für jeden Grad Temperaturzunahme eine Vermehrung des osmotischen Drucks um ungefähr  $\frac{1}{273}$  seines Werthes bei  $0^\circ$ ,

— genau wie bei den Gasen. — Endlich folgt aus dem Gesagten, daß die Größe des osmotischen Drucks nur durch die Anzahl der gelösten Moleküle bedingt ist: Lösungen von derselben molekularen Concentration haben bei gleicher Temperatur gleichen osmotischen Druck. Gleiche molekulare Concentration liegt vor, wo z. B. im Liter verschiedener Lösungen die gleiche Anzahl von Molekülen der gelösten Körper vorhanden sind. Bei Lösungen verschiedener Stoffe von gleichem Procentgehalte ist der osmotische Druck den Molekulargewichten der gelösten Substanzen umgekehrt proportional.

Auf diese den osmotischen Druck betreffenden Gesetzmäßigkeiten lassen sich nun verschiedene Methoden der Molekulargewichtsbestimmung zurückführen, die in dem letzten Jahrzehnt fortgesetzt an Wichtigkeit gewonnen haben. Lösungen, welche den gleichen osmotischen Druck ausüben, nennt man isotonisch; sie müssen nach den angeführten Lehrrsätzen *aequimolekular* sein, d. h. die gelösten Körper in solchen Mengen enthalten, die im Verhältnisse der Molekulargewichte stehen, also im gleichen Volumen gleich viel gelöste Moleküle aufzuweisen haben. Man müßte nun also von einer Lösung, deren molekulare Concentration man kennt, den osmotischen Druck bestimmen, und dann eine Lösung des Körpers mit unbekannten Molekulargewicht herstellen, die unter übrigens gleichen Umständen sich mit der erstgenannten Lösung isotonisch erwiese. Enthielt die erste Lösung  $a$  Gramm-moleküle gleich  $b$  g, die zweite  $c$  g des gelösten Körpers im Liter, so würden die betreffenden Molekulargewichte  $\frac{b}{a}$  und  $\frac{c}{a}$  sein. So

einfach läßt sich indessen die Molekulargewichtsbestimmung in praxi nicht gestalten, weil die directe Messung des osmotischen Drucks mit Hilfe von halbdurchlässigen Membranen keineswegs einfach ist. Aber zu dem osmotischen Drucke in bestimmter mathematischer Beziehung stehen einige Eigenschaften der Lösungen, die leicht zu ermitteln sind und so zu indirecten Molekulargewichtsbestimmungen geeignet erscheinen. Hierher gehört jede Trennungsweise von Lösungsmittel und gelöstem Körper, und man kann dies nach van't Hoff durch folgendes Schema übersichtlich machen:

## Trennung von Lösungsmittel und gelöstem Körper

A. Lösungsmittel scheidet sich ab	B. Gelöster Körper scheidet sich ab
1. in festem Zustande Gefrierpunktsbestimmung	1. in festem Zustande Löslichkeitsbestimmung
2. im dampf- oder gasförmigen Zustande Tensions- oder Siedepunktsbestimmung	2. im dampf- oder gasförmigen Zustande Absorptionsverhältniß
3. durch Zusatz einer dritten Substanz Löslichkeitsbestimmung	3. durch Zusatz einer dritten Substanz Theilungscoefficient.

Besonders wichtig sind die unter A 1 und A 2 angeführten Methoden, auf die denn auch weiterhin näher eingegangen werden soll. Zunächst aber muß der mit dem Siede- und Gefrierpunkte einer Lösung in enger Beziehung stehende Dampfdruck der Lösungen eine kurze Erwähnung finden. Der Maximaldampfdruck oder die Maximaltension einer Flüssigkeit läßt sich, wie schon Dalton angegeben hat, leicht ermitteln, wenn man in dem geschlossenen Schenkel einer Barometerröhre die Flüssigkeit, deren Tension festgestellt werden soll, über das Quecksilber (also in die barometrische Leere) bringt und hier bei gleich bleibender und genau ermittelter Temperatur einige Zeit beläßt. Das Quecksilber im Barometer fällt alsdann entsprechend dem Drucke der verdampften Flüssigkeit, z. B. bei 16° für Wasser um 13.5 und für Aether um 374 mm. Die Depression des Quecksilbers wird aber geringer, wenn die Flüssigkeit eine Substanz gelöst enthielt. Es erklärt sich dies daraus, daß der osmotische Druck des gelösten Körpers eine Vermehrung des Lösungsmittels, wo angängig, herbei zu führen bestrebt ist, einer Verminderung aber, wie sie durch Verdampfung eintreten würde, entgegen arbeitet. Raoult hat 1888 die von ihm ermittelten Gesetzmäßigkeiten bezüglich des Dampfdrucks der Lösungen veröffentlicht. Bei derselben Temperatur verhält die Dampfdruckerniedrigung sich zum Dampfdruck des Lösungsmittels wie die Anzahl der Moleküle des gelösten Körpers zur Gesamtanzahl der Moleküle. Die molekulare Dampfdruckverminderung, welche verschiedene Stoffe in demselben Lösungsmittel hervorbringen, ist also stets dieselbe. Unter molekularer Dampfdruckerniedrigung ist die durch Lösen eines Grammoleküls im Liter des Lösungsmittels bewirkte Erniedrigung des Dampfdrucks zu ver-

stehen. Sie ist also ebenso wie der osmotische Druck lediglich durch die Anzahl der gelösten Molekeln bedingt.

Es ergibt sich nun, daß Lösungen, welche isotonisch sind und in gleichen Räumen die gleiche Anzahl gelöster Molekeln enthalten, auch gleichen Siede- und Gefrierpunkt besitzen müssen.

Beim Sieden einer Lösung verdampft nur das Lösungsmittel (falls der Siedepunkt des gelösten Körpers etwa 130° über dem des Lösungsmittels liegt), und beim Gefrieren einer Lösung, die nicht zu concentrirt ist, scheidet sich nur das Lösungsmittel in fester Form ab. Der Dampfdruck einer Lösung ist aber stets geringer, als der des Lösungsmittels. Bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels vermöchte der Dampf der Lösung den Druck der Atmosphäre noch nicht zu überwinden; die Lösung erfährt also eine Erhöhung des Siedepunkts. Ebenso fängt das Lösungsmittel erst an zu gefrieren, wenn der Dampfdruck der Lösung dem Dampfdruck des festen Lösungsmittels gleich ist; das wird eine Erniedrigung des Gefrierpunkts der Lösung gegenüber dem des reinen Lösungsmittels zur Folge haben müssen. Die Beziehungen, welche zwischen Dampf- und osmotischem Druck der Lösung zu den Aenderungen ihres Siede- und Gefrierpunktes bestehen, hat nun Raoult in folgendem Gesetze ausgesprochen:

Äquimolekulare Lösungen verschiedener Substanzen in demselben Lösungsmittel zeigen die gleiche Siedepunkterhöhung und Gefrierpunktserniedrigung.

Die Bestimmung des Siede- und Gefrierpunkts von Lösungen geschieht hauptsächlich mit Apparaten von Dehm ann <sup>1)</sup>, die allerdings durch Landsberger und durch Walker Vereinfachung erfahren haben. Die Einrichtung dieser Apparate ist in den Fig. 1 und 2 schematisch dargestellt, und zwar dient der erste Apparat zur Bestimmung des Siedepunkts, der zweite für Ermittlung der Erstarrungstemperatur.

Der Apparat zur Ermittlung der Siedepunkterhöhung besteht aus dem Siedegeßäß A mit seitlichem Rohre B und Kühler C und dem doppelwandigen Dampfmantel D mit

1) Ztschr. f. phys. Chemie 2. 1888. S. 639; 4. 1889. S. 543; 21. 1898. S. 245. — Berl. Ber. 31. 1898. S. 458.

seitlichem Rohre E und Kühler F. In den Siedechylinder A ist, um ein ruhiges Sieden zu ermöglichen, unten ein Platinstift a eingeschmolzen. In ihn hinein ragt bis in die Nähe des Bodens ein eigenthümlich construirtes Thermometer G, dessen Scala nur 5 bis 7 Grade umfaßt und in Hundertel Grade eingetheilt ist.

Fig. 1.

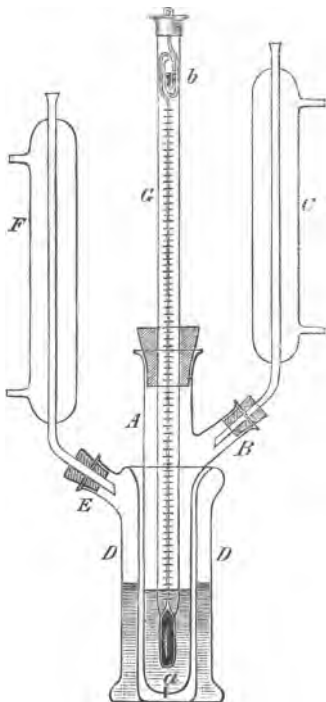
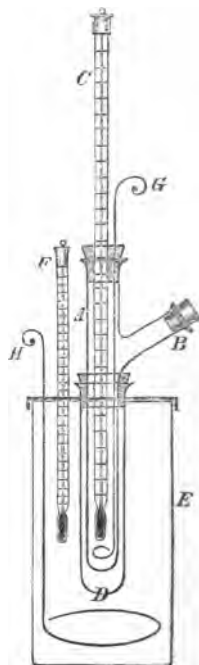


Fig. 2.



Man kann dann (mit Hilfe eines Vergrößerungsglases) noch Tausendel Grade abschätzen. Oben bei b ist die Quecksilbercapillare umgebogen und mündet von oben in ein kleines cylindrisches Gefäß ein, das sie unten wieder verläßt, um von neuem nach oben abzubiegen. Diese Vorrichtung hat den Zweck, das Thermometer sowohl für Siedepunkt-, wie Gefrierpunktbestimmung.

mungen brauchbar zu machen. Man kann nämlich eine gewisse Quecksilbermenge durch Erwärmen in dieses Gefäß hinein treiben und dann den Faden durch einen kurzen Stoß zum Abreißen bringen, wodurch man die Einstellung des Thermometers auf verschiedene Temperaturen erreicht. Die Scala selbst trägt einfach die Zahlen 1 bis 5 oder 7 und gewinnt somit erst Bedeutung, wenn man den Siede-, bez. Erstarrungspunkt des Lösungsmittels bereits kennt. In den Dampfmantel D kommt eine gewisse Menge des Lösungsmittels und wird hierin durch eine besondere Heizvorrichtung im Sieden erhalten; die gebildeten Dämpfe werden in F verdichtet. Das Siedegefäß A wird ebenfalls durch B zunächst mit einer bestimmten Menge des Lösungsmittels gefüllt. Es erfährt von unten her keine directe Heizung, sondern wird hauptsächlich durch den Dampfmantel und nur im Nothfalle durch eine sehr kleine Flamme erwärmt. Verdampfte Flüssigkeit wird in C wieder verdichtet und läuft nach A zurück. Steht der Quecksilberfaden in G etwa 5 Minuten unverändert still, so liest man ab. Hierauf fügt man durch B schnell die abgewogene Menge des löslichen Körpers hinzu und wartet nun, bis wiederum etwa 5 Minuten lang der Quecksilberfaden unverändert stehen bleibt. Der jetzige Stand vermindert um den vorher abgelesenen, giebt die Siedepunkterhöhung an. Zu bemerken wäre nur, daß die Concentration der Lösung stets eine Kleinigkeit größer ist, als dem abgewogenen Quantum der löslichen Substanz und des Lösungsmittels entspricht, da ja vom letzteren stets eine Kleinigkeit in Dampfform, sowie außerhalb der Lösung im Kühler als Flüssigkeit vorhanden ist. Man muß daher eine Correctur anbringen, die sich nach der Natur des Lösungsmittels richtet.

Der Apparat zur Gefrierpunktsbestimmung (Fig. 2) besteht aus dem Gefriergefäße A mit dem Einfüllrohre B und dem Thermometer C, das genau so eingerichtet ist, wie oben beschrieben. A steckt in dem Mantel D, und der ganze Apparat ist in das Kühlgefäß E eingesetzt, welches ein gewöhnliches Thermometer F trägt. Ferner ist in A der Rührer G und in E der Rührer H angeordnet. In E kommt Wasser oder ein beliebiges Kältegemisch, dessen Temperatur mit Hülfe des Rührers H in der ganzen Höhe gleichmäßig gehalten wird. Durch B füllt man eine abgewogene Menge des Lösungsmittels nach A ein, beginnt mit Hülfe von G zu rühren und kühlt ein oder einige

Zehntel Grad unter den Gefrierpunkt ab. Beim Erstarren beginnt das Thermometer zu steigen und man liest die Temperatur ab, die dann einige Minuten constant bleibt. Hierauf läßt man das Lösungsmittel wieder flüssig werden, schüttet durch B den abgewogenen, aufzulösenden Körper ein und sorgt dafür, daß sich derselbe vollständig auflöst. Dann wird die Arbeit in der beschriebenen Weise wiederholt.

Die Berechnung des Molekulargewichts aus den Versuchsergebnissen ist nun die folgende.  $\Delta$  sei die Siedepunkterhöhung und  $\gamma$  eine Constante, abhängig von der Natur des Lösungsmittels, die sogenannte molekulare Siedepunkterhöhung. Dieselbe gilt für den Fall, daß ein Grammolekül eines Körpers in 100 g Lösungsmittel aufgelöst wurde, und läßt sich also leicht feststellen, falls man mit löslichen Körpern von bekanntem Molekulargewicht arbeitet. Sie hat den Werth

$\gamma = \frac{\Delta}{l}$  m, worin  $l$  die in 100 g Lösungsmittel aufgelöste Sub-

stanzmenge und  $m$  deren Molekulargewicht bedeutet. Man findet nun  $\gamma$  für dasselbe Lösungsmittel constant, welcher lösliche Körper auch verwendet wurde; und zwar ergibt sich für Wasser 5.1 bis 5.2, für Alkohol 11.5, für Aether 21.1, für Benzol 26.1, für Phenol 30, für Anilin 32, für Chloroform 35.9 u. s. w. Sind  $g$  Gramm des löslichen Körpers in  $G$  Gramm des Lösungsmittels aufgelöst, so ergibt sich aus der Proportion  $G : 100 = g : l$  der Werth  $l = 100 \frac{g}{G}$ . Setzen wir dies in  $\gamma = \frac{\Delta}{l}$  m ein, so er-

halten wir  $\gamma = \frac{\Delta G}{100 g}$  m und hieraus (3)  $m = 100 \gamma \frac{g}{\Delta G}$ .

Es sei beispielsweise 45.6 g Rohrzucker ( $g$ ) in 100 g Wasser ( $G$ ) gelöst und eine Siedepunkterhöhung um  $0.69^\circ \text{C}$  ( $\Delta$ ) beobachtet worden, so ergibt sich für  $\gamma = 5.15$  der Werth  $m =$

$100 \cdot 5.15 \cdot \frac{45.6}{0.69 \cdot 100} = 340.35$  statt 339.48. — Da die mo-

lekulare Siedepunkterhöhung stets einen verhältnißmäßig kleinen Werth besitzt, die Gefrierpunkterniedrigung dagegen höher ausfällt, so ist die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefriermethode genauer. Die Berechnung geschieht in folgender Weise, begründet auf die Erfahrung, daß die Gefrierpunkter-

niedrigungen im Verhältnisse der gelösten Molekulargewichte stehen, die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen oder Depressionen aber für dasselbe Lösungsmittel bei verschiedenen Stoffen gleich groß sind. Unter molekularer Depression versteht man die Erniedrigung des Gefrierpunkts, welche beim Lösen eines Grammmoleküls des löslichen Körpers in 100 g des Lösungsmittels eintritt; sie sei mit  $K$  bezeichnet, und auch von ihr gilt die Formel  $K = \frac{\Delta}{1} m$ , welche sich in Zahlen umsetzen läßt,

sobald man mit Substanzen von bekanntem Molekulargewicht arbeitet. Es hat sich für  $K$  ergeben bei Wasser 18·5, bei Essigsäure 38·6, bei Benzol 50, bei Phenol 70 und bei Nitrobenzol 70·7°. Für Molekulargewichtsbestimmungen hat sich herausgestellt, daß man nicht mehr als 0·04 Grammmoleküle auf 100 g Lösungsmittel anwenden darf, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen. Bedeutet  $g$  die Menge des in  $G$  Gramm Lösungsmittel aufgelösten Körpers in Grammen, so würde sich (genau wie oben) aus  $G : 100 = g : 1$  letzteres zu  $\frac{100 g}{G}$  ergeben, und durch Einstellung dieses Werthes in die Formel für  $K$  und Umformung würden wir (4)  $m = 100 K \frac{g}{\Delta G}$  erhalten. Sind beispielsweise 12·8 g Naphthalin in 100 g Benzol gelöst worden, so ergibt sich eine Gefrierpunktserniedrigung um 5° C. Da für Benzol  $K = 50$  bestimmt wurde, so ist  $m = 100 \cdot 50 \frac{12 \cdot 8}{5 \cdot 100} = 128$  (statt 127 für  $C = 11 \cdot 9$  und  $H = 1$ ).

Die übrigen, schematisch auf Seite 234 angedeuteten Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund der Löslichkeit können hier nur erwähnt werden. Zunächst sei der Molekulargewichtsbestimmung durch Löslichkeitsabnahme gedacht. Man bedient sich dazu eines etwa 180 cm fassenden Röbchens mit engem, langem Halse, der Eintheilung in halbe Millimeter trägt. Man bringt z. B. Wasser in den Kolben, so daß dessen Meniskus im Halse steht, und schichtet Aether über. Der Aether löst sich etwas im Wasser, was man an einer Verschiebung der Trennungsoberfläche beider Flüssigkeiten im Halse bemerkt. Löst man nun aber im Aether einen Körper, wie



Benzol, Naphthalin oder dergl. mehr auf, der im Wasser unlöslich ist, so nimmt die Löslichkeit des Aethers im Wasser ab, und diese Löslichkeitsverminderung wird wiederum abgelesen. Sie folgt ähnlichen Gesetzen, wie die oben besprochene Tensionsabnahme. Die Methode läßt sich allerdings nur verwerten, wo zwischen weit von einander abliegenden Werthen des Molekulargewichts entschieden werden soll, also z. B. bei Polymerien. Die drei Methoden, bei denen der gelöste Körper ausgeschieden wird, sind theoretisch denen, bei welchen eine Ausscheidung oder Veränderung mit dem Lösungsmittel vor sich geht, zwar gleichwerthig, aber haben vorläufig noch keine praktisch brauchbare Ausbildung gefunden. Es handelt sich da um die Ausscheidung eines gelösten festen Körpers aus der gesättigten Lösung bei Temperaturerniedrigung oder um die Austreibung eines gelösten Gases durch Wärme oder endlich um das Theilungsverhältniß, das eintritt, wenn man zur Lösung ein anderweites Lösungsmittel für den gelösten Körper hinzufügt, welches sich jedoch mit dem zuerst vorhandenen Lösungsmittel nicht mischt.

Die Molekulargewichtsbestimmungen aus den Eigenschaften von Auflösungen haben meist mit der aus den Ergebnissen der Analyse gefolgerten Formel übereinstimmende Resultate ergeben. Gelöste Elemente zeigten sich fast immer zweiatomig. Die Einatomigkeit der Metalle in Dampfform wurde durch das Verhalten ihrer Quecksilberlösungen bestätigt. Phosphor erwies sich vier- und Schwefel achtatomig in Lösung wie im Dampfzustande. Neu gefunden wurde die Neigung aller hydroxylhaltigen Verbindungen, in concentrirteren Lösungen Doppelmoleküle zu bilden, so z. B. organische Säuren, Alkohole, selbst Wasser. Doch muß das Lösungsmittel selbst hydroxylfrei sein (Benzin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w.). — Eine besondere Bedeutung hat die Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Körper auch für die Entscheidung der Frage gewonnen, ob Polymerie oder Isomerie vorliegt. — Nur erwähnt sei, daß die Gesetze, welche für Lösungen gelten, auch eine allgemeine Entwicklung der Gesetze des chemischen Gleichgewichts in verdünnten Lösungen ermöglichen.

Was bisher von der Theorie der Lösungen entwickelt wurde, das hat gesetzmäßige Geltung bei verdünnten Lösungen indifferenten (meist organischer) Körper in indifferenten Lösungsmitteln. Dagegen treten bedeutende Abweichungen bei

den Auflösungen von Basen, Säuren und Salzen hervor: die Siede- und Gefrierpunktsdifferenzen fallen höher aus als der Theorie entsprechen würde. Die Lösungen dieser Substanzen verhalten sich also so, als enthielten sie mehr Molekeln, als der Concentration nach vorhanden sein dürften. Bei genauer Betrachtung ergab sich nun, daß diese Körper sämmtlich Elektrolyte sind, d. h. durch den elektrischen Strom zerlegt werden. Auf das eigenthümliche Verhalten der Elektrolyte in wässriger Lösung hat zuerst Arrhenius 1887 hingewiesen und es als elektrolytische Dissociation bezeichnet. Da wir über diese Erscheinung schon früher berichtet haben (Jahrb. 32. 1896. S. 225—238), so können wir uns diesmal kurz fassen. Bei der Elektrolyse werden die Bestandtheile der zerlegten Verbindung als Ionen an den Elektroden ausgeschieden, am positiven Pole oder der Anode der negative Bestandtheil, oder das Anion, am negativen Pole oder der Kathode der positive Bestandtheil oder das Kation. Befindet sich der Elektrolyt in Lösung, so genügt der allerschwächste Strom bereits, um diese Wanderung der Ionen beginnen zu lassen, was zu der Annahme Veranlassung gegeben hat, daß die Elektrolyten, in den wässrigen Lösungen namentlich, bereits dissociirt sind, also nur noch in der Form ihrer Ionen existiren, die ihrerseits elektrische Ladung besitzen. Und zwar muß die Gesamtladung der Kationen genau gleich der Gesamtladung der Anionen sein, denn freie Electricität tritt in Lösungen nicht auf. Der elektrische Strom, den man zuführt, hat dann nur die Wirkung, die Ionen in bestimmte Richtung nach den Elektroden in Bewegung zu setzen. Bei Molekülen aus zwei Elementen würden der Quantität nach Atome und Ionen identisch sein; sie unterscheiden sich aber durch ihre Qualität, insofern die Ionen elektrische Ladung besitzen, die Atome nicht. Diese Ionen nun spielen die Rolle selbständiger Moleküle: je mehr davon vorhanden sind, desto größer wird der osmotische Druck, und desto kleiner wird das Molekulargewicht der dissociirten Verbindung nach den Methoden der Siedepunkterhöhung, Gefrierpunkterniedrigung u. s. w. gefunden.

Die Lösung eines zusammengesetzten Elektrolyten enthalte von diesem  $n$  Moleküle;  $\alpha$  sei der in seine Ionen zerfallene Bruchtheil derselben, der um so größer ist, je verdünnter die Lösung und je dissociirbarer der Elektrolyt selbst war. Mithin wären

$\alpha n$  Molekeln dissociirt und  $n - \alpha n = n(1 - \alpha)$  Molekeln nicht dissociirt. Wenn nun jedes Molekül in  $m$  Ionen gespalten wäre, so hätten wir  $n(1 - \alpha) + \alpha mn = n(1 - \alpha + \alpha m)$  Molekeln und Ionen in der Lösung. Das Verhältniß der Gesamtmenge selbständiger Theilchen zur Menge der vorhandenen Moleküle wird mit  $i$  bezeichnet. Es ergibt sich also

$$i = \frac{n(1 - \alpha + \alpha m)}{n} = 1 - \alpha + \alpha m; \text{ ferner } i - 1 =$$

$\alpha(m - 1)$  und endlich (4)  $\alpha = \frac{i - 1}{m - 1}$ , worin  $\alpha$  auch Dissoziationsgrad der gelösten Substanz genannt wird und  $m$  eine ganze Zahl, zum mindesten 2 sein muß.

Die elektrolytische Dissociation gelöster Elektrolyte kommt am stärksten in wässriger Lösung zur Geltung. Die Kraft, mit der sich zwei entgegengesetzt elektrisch geladene Körper anziehen, hängt einerseits von Größe der Ladung und Entfernung der Körper von einander ab, andererseits von dem Medium, in welchen sie sich befinden. Und zwar ist diese Kraft bei gleicher Ladung und Entfernung umgekehrt proportional zur Dielektricitätsconstante. Unter der letzteren versteht man das Quadrat des elektrischen Brechungsindex, d. h. des Verhältnisses der Wellenlängen, mit denen sich die von einem Erreger erzeugten elektrischen Wellen an einem metallischen Leiter einerseits in der Luft, andererseits in der betreffenden Flüssigkeit fortpflanzen, die als Medium zwischen den Ionen dienen würde. Wären also z. B. die elektrischen Wellen in der Luft 36 cm lang, so haben sie im Wasser nur die Länge von 4 cm und die Dielektricitätsconstante für Wasser wäre dann  $\frac{36^2}{4^2} = 9^2 = 81$ . Für Ameisensäure beträgt diese Constante 58.5, für Methylalkohol 33.2, für Aceton 20.7, für Aethylalkohol 23, für Chloroform 4.9, und für Aethyläther 4.4. Die Anziehung zweier geladener Ionen ist offenbar um so geringer, je höher die Dielektricitätsconstante des Lösungsmittels ist, und so ist einleuchtend, warum die elektrolytische Dissociation in Wasser den höchsten Betrag erreicht.

Woher die elektrische Ladung der Ionen stammt, ist noch nicht vollständig erkannt. Beim Auflösen eines Elektrolyten in Wasser wird in der Regel Wärme gebunden, und ein

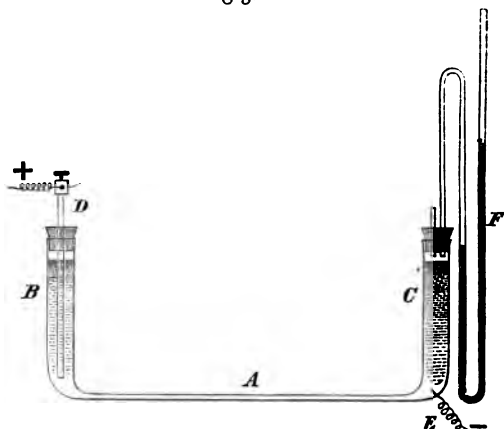
Theil dieser Wärme dient jedenfalls der Dissociation. Einen Beweis für diese Annahme bietet die Neutralisationswärme zwischen starken einwerthigen Säuren und Basen. Molekulare Mengen derselben ergeben stets die gleiche Wärmemenge, was die Iontentheorie durch den in allen solchen Fällen qualitativ und quantitativ gleichbleibenden Vorgang der Wasserbildung  $H^+ + (OH)^- = H_2O$  erklärt. (Es sei daran erinnert, daß die positive Ladung durch Punkte, die negative durch Striche rechts oben hinter der chemischen Bezeichnung des Ions angedeutet wird.) Starke Säuren und Basen zeigen sehr vollkommene Iontisirung, während für schwache Säuren und Basen die elektrolytische Dissociation unvollkommener ausfällt. Salze sind in sehr verdünnten (eigentlich erst in unendlich verdünnten) Lösungen vollständig dissociirt. Essigsäure ist eine schwache Säure und daher nur unvollkommen, Natrium ist dagegen eine starke Base und daher in der Lösung vollkommen dissociirt. Bringt man verdünnte Lösungen der Beiden in äquimolekularen Mengen zusammen, so ist die Neutralisationswärme geringer, als bei starken Säuren und Basen. Es hat nämlich der selbstverständlich vollständigen Neutralisation die Iontisirung der Essigsäure voranzugehen, da das entstehende essigsaure Natrium als Salz vollständig dissociirt wird; und zu dieser Zerlegung der Essigsäure wird offenbar die fehlende Wärmemenge verbraucht. Dieses Beispiel möge genügen, um anzudeuten, wie etwa die Energie der Ionen (ihre elektrische Ladung) entstanden sein kann.

Im Uebrigen verweisen wir auf die (schon angeführte) frühere Besprechung des in Frage stehenden Themas und führen nur noch (nach Lüpke) einen von Ostwald<sup>1)</sup> angegebenen experimentalen Beweis für das Vorhandensein freier Ionen in Lösungen an (vgl. Fig. 3). Das Glasrohr A ist 40 cm lang und 1 cm weit. B und C sind angeschmolzene weitere Röhre, etwa von den Abmessungen gewöhnlicher Reagensgläser. D ist die Anode aus chemisch reinem, amalgamirten Zink, E die Kathode, ein ins Rohr C eingeschmolzener Platindraht. Der Apparat BAC wird mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und auf C ein Pfropfen mit dem Manometer F gesetzt, das eine gefärbte Flüssigkeit enthält. Wird nun der Strom einer fünfzelligen Accumula-

1) Ztschr. f. physik. Chemie 2. 1888 S. 271, 3. 1889 S. 120.

torenatterie durch die Schwefelsäure geführt, so tritt an E sofort Wasserstoff auf und bewirkt ein Steigen der Flüssigkeit im offenen Manometerschenkel. Müßte der Strom die Schwefelsäure erst in  $H_2$  und  $(SO_4)$  zerlegen, so würden die beiden Wasserstoffatome erst durch das 40 cm lange Rohr A von der Anode zur Kathode wandern müssen, wozu nach dem Gesetz von Kohlrausch über die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen eine längere Zeit (mehrere Stunden) nöthig wäre. Da aber der

Fig. 3.



Wasserstoff sofort nach Stromschluß auftritt, muß er offenbar schon in Form der Ionen in der verdünnten Schwefelsäure vorhanden gewesen sein. Nicht unbemerkt wollen wir lassen, daß A. Battelli und A. Stefanini auf Grund eingehender Erwägungen und Versuche, die sie in einem Werke über die Theorie der elektrolytischen Dissociation besprochen haben, zu dem Schlusse gekommen sind, ein Beweis für die Existenz freier Ionen sei zur Zeit noch nicht ausreichend geführt worden <sup>1)</sup>. Und G. Platner findet Widersprüche zwischen der Theorie der elektrischen Dissociation und dem Gesetze von der Erhaltung der Energie auf <sup>2)</sup>.

1) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 475.

2) Elektrochem. Zeitschrift 6. 1900 S. 236.

Seit einiger Zeit beschäftigt sich die Wissenschaft auch vielfach mit der Theorie der festen Lösungen. Unter festen Lösungen sind alle homogenen festen Gemische zu verstehen, z. B. Gläser, Legierungen, am Palladium absorbirter Wasserstoff u. s. w. Man hat in dieser Beziehung viel Interessantes und Wichtiges gefunden, ohne daß die Theorie eine so vollkommene Entwicklung erfahren hätte, wie jene der flüssigen Lösungen. Wir kommen vielleicht später einmal auf diesen Gegenstand zurück, auf dessen Besprechung wir diesmal verzichten müssen.

## Die Elemente und ihre Verbindungen.

### Chlor.

Gewinnung von Chlor. Das Chlorgas wurde 1774 von Scheele entdeckt und um 1789 von Berthollet in die chemische Industrie eingeführt. Nach L. Mond, dessen Ausführungen über die Entwicklung der Chlorfabrikation wir hier zunächst folgen<sup>1)</sup>, hatte Berthollet nämlich die bleichende Wirkung des Chlors entdeckt und auch gefunden, daß die Lösung, welche beim Einleiten von Chlor in Kalilauge entsteht, bei gleicher Verwendbarkeit beständiger ist, als Chlormasser. Da er diese Lösung in einer chemischen Fabrik am Quai de Javelle in Paris herstellte, so bekam sie den Namen Eau de Javelle. Tennant setzte dann 1798 an Stelle der Kalilauge die Kaltmilch und lehrte 1799 den trocknen Chlorkalk bereiten. Die Chlor- und Chlorkalkgewinnung wurde dann alsbald ein Nebenzweig der Leblancsodafabrikation, indem die hier abfallende Salzsäure mit Braunstein erhitzt Chlor gab:  $4\text{HCl} + \text{MnO}_2 = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . — Ein andres Verfahren der Chlordarstellung rührt von Dulong her und ist schon 1845 fabrikmäßig verwendet worden. Ein Gemisch von Kochsalz und Salpeter wird mit Schwefelsäure zerlegt, wobei sich ein Gasgemisch aus nitrosen Gasen, Chlormasserstoff und Chlor ergibt:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$ ;  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$ ;  $\text{HNO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{Cl}$ . Das Gemisch wird durch conc. Schwefelsäure geleitet, welche die nitrosen Gase absorbiert und als Nitroschwefelsäure dann abläuft, um regenerirt zu werden. Der Gas-

2) Chem. Ztg. 20. 1896 S. 928.

rest wird mit Wasser gewaschen, das etwas Chlor, aber allen Chlormwasserstoff auflöst. Dieser Proceß ist, wie weiter unten nachzulesen ist, in neuerer Zeit vielfach in verbesserter Form zur Einführung empfohlen worden. — Bei der Darstellung von Chlor mit Hilfe von Braunstein bildete die Manganchlorür enthaltende Ablauge einen Uebelstand, da man aus ihr zunächst keine handelsfähigen Präparate zu gewinnen wußte. Daher versuchte Goffage schon 1837 mit dieser Ablauge eine Regenerirung des Mangansuperoxyds durchzuführen, indem er die Lauge mit gelöschtem Kalk fällte. Er nahm aber nur die zur Fällung ausreichende Kalkhydratmenge und das so gewonnene Manganhydroxydul war nicht wieder zum Superoxyd zu oxydiren. Besser gelang dies 1855 Dunlop, der aus der Ablauge Mangancarbonat fällte und dieses im trocknen Zustande bei Luftzutritt auf 300° erhitzte; es wurde so thatsächlich das Superoxyd wieder erhalten. Am besten endlich, weil leichter ausführbar und ökonomischer, war das bekannte Regenerirungsverfahren von W. Weldon, das seit 1866 überall zur Einführung gelangte. Hier wird bekanntlich mit der mindestens doppelten äquivalenten Menge an Calciumhydroxyd gefällt und das Gemisch aus  $Mn(OH)_2$  und  $Ca(OH)_2$ , das hierbei entsteht, bei geeigneter Temperatur im feuchten Zustande oxydirt; es ergiebt sich Calciummanganit  $CaMnO_3$ , dessen Verhalten gegen Salzsäure dem des Mangansuperoxyds gleich ist:  $CaMnO_3 + 6HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + 3H_2O + Cl_2$ . Wie die Gleichung zeigt, ist allerdings hierbei die Chlorausbeute aus der Salzsäure um (theoretisch) ein Drittel geringer als beim Braunsteinverfahren (100 Gwthl. HCl geben bei letzterem 48·63 und mit  $CaMnO_3$  nur 32·42 Gwthl. Chlor). Das hatte so lange nichts zu sagen, als die Salzsäure reichlich genug als Nebenproduct der Leblancsoda erhalten wurde. Die Lage änderte sich aber mit dem Emporkommen des Ammoniakfodaprocesses, bei dem Salzsäure nicht abfällt und der das Leblancverfahren zu verdrängen droht. Der Ammoniak- oder Solvayproceß liefert aber Salmiak als Nebenproduct, und Weldon und E. Solvay kamen 1872 unabhängig von einander auf den Gedanken der Salzsäuregewinnung aus Salmiak. Der Salmiak sollte mit Magnesia zerlegt, das entweichende Ammoniak in den Sodaproceß zurückgeführt, das entstehende Chlormagnesium aber nach dem Verfahren von Klemm

(1863) zerlegt werden. Die Chlormagnesiumlösung wurde eingedampft, der Rückstand aber unter Ueberleiten von Wasserdampf zerlegt und die regenerirte Magnesia von neuem zur Salmiakzerlegung benutzt:  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgO} = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2$ ;  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$ . Leider erwies sich dieses Verfahren trotz vieler Veränderungen bis in die neuere Zeit als praktisch untauglich zur Salzsäuregewinnung.

Im Jahre 1870 machte S. Deacon seinen neuen Chlorproceß bekannt, der in der Hauptsache auf der Reaction  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  beruht. Derselbe hat fortgesetzt bedeutende Verbesserungen erfahren und in Frankreich und Deutschland den Weldonproceß fast gänzlich verdrängt. Bedeutende Vortheile bietet auch der 1884 patentirte Weldon-Pechineyproceß, bei dem Magnesiumoxydchlorid das Chlor abgebende Mittel ist; dasselbe wird aus Magnesiumchlorid gewonnen. Durch Pid ist es auch möglich geworden, hierzu die Salmiaklösungen des Ammoniakfodaverfahrens zu verwerthen, nachdem es lange Zeit nicht gelingen wollte, den Salmiak vollständig mittels Magnesia zu zerlegen. Pid führt diese Zerlegung denn auch mit Kalk durch, setzt dann aber das entstehende Chlorcalcium mit Magnesia und Kohlensäure unter Druck um, wobei sich Chlormagnesium und Calciumcarbonat bilden.

Insbesondere die Chlorgewinnung aus den Salmiaklösungen der Ammoniakfodafabrication hat auch der Proceß von L. Mond zum Zwecke. Die Hauptaufgabe bleibt, den Salmiak durch ein Metalloxyd so zu zerlegen daß Ammoniak frei wird und ein Chlorid entsteht, welches beim Erhitzen mit Luft alles Chlor abgiebt und sich zum Oxyd zurückbildet. Am geeignetsten erwies sich das Nickeloxyd, welches im erhitzten Zustande mit Salmiakdämpfen in Berührung gebracht wurde. Doch entstand hierbei leicht etwas flüchtiges Chlornickel. Mond und Eschellmann versuchten daher, Magnesia zu substituiren, was auch gelang, wenn derselben eine gewisse Menge Chlorkalium zugemischt wurde. Aus Magnesia, Chlorkalium und Porzellanerde werden kleine Kugeln geformt und mit diesen ein Cylinder gefüllt, der auf  $300^\circ$  erhitzt ist, worauf man Salmiakdämpfe eintreten läßt. Es findet der Umsatz  $\text{MgO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$  statt. Hierauf läßt man heiße Luft Zutreten und das Chlor entweicht:  $\text{MgCl}_2 + \text{O} = \text{MgO} + \text{Cl}_2$  (als Endreaction). Der Apparat muß innen eine Ausfütterung



haben, die eine Einwirkung der Salmiakdämpfe auf das Eisen verhindert; es werden dazu Douulton-Platten oder Backsteine empfohlen. Die Reaction zwischen Salmiak und Magnesia ist exothermisch, so daß sich die Kugeln von selbst ohne weitere Wärmezufuhr erhitzen. Dagegen ist die Reaction zwischen Sauerstoff und Chlormagnesium mit einer gewissen Wärmeabsorption verbunden, so daß hier Wärmezufuhr nöthig wird. Die Erhitzung geschieht durch Einleiten eines erhitzten indifferenten Gases. Erst wenn die nöthige Hitze erreicht ist, wird Luft von 600° zugeführt. Das entweichende Gasgemisch enthält anfangs 28 bis 30% Cl; aber der Gehalt sinkt gegen Ende der Reaction bedeutend. Beträgt er nur noch 3%, so wird die Temperatur der Luft plötzlich auf 350° erniedrigt und der Proceß von vorn begonnen. Sind im Ganzen 4 Cylinder mit Magnesiakugeln vorhanden, so kann die Arbeit ununterbrochen geführt werden.

Als neueste Chlorproceße, die indessen noch den Beweis der Brauchbarkeit erbringen müssen, wären endlich die elektrolytischen Verfahren zu nennen, auf die Mond in seinem Berichte nicht eingeht.

Wir wollen nun im Einzelnen noch einige der erwähnten Chlorbarstellungsweisen näher betrachten, wie auch bisher nicht erwähnte Verfahren zu kurzer Besprechung bringen. Das älteste technisch verwertete Verfahren ist, wie gesagt, das der Chlorbarstellung aus Salzsäure mit Hilfe des Brausteins. Dasselbe wird in Entwicklern aus Sandsteinplatten ausgeführt, die mit Braunstein und Salzsäure beschickt sind und zur Beendigung des Processes durch directen Dampf geheizt werden. Die Chlorableitungsröhren bestehen aus Thon oder Blei. Die Ablaugen der Entwickler enthalten meist noch gegen 6% freie Salzsäure, und zwar denselben Betrag bei starker, wie bei schwacher Säure, so daß also erstere vortheilhaftere Ausnutzung erfährt. Aus dieser Lösung findet Regenerirung des Brausteins, richtiger des Mangansuperoxyds statt, worüber bereits berichtet wurde (siehe oben Seite 246 und ferner dieses Jahrbuch 21. 1885 S. 285). Bei den zumeist angewendeten Weldon-Verfahren resultirt, wie oben angeführt, eine Chlorcalciumlösung. Dieselbe wirkt nach G. Lunge und B. Zatorsky<sup>1)</sup>

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1892 S. 631.

zuerst verzögernd bei der Oxydation des gefällten Manganhydroxyduls. Es löst sich nämlich ein Theil desselben in der Chlорcalciumlösung zu einer braunen Flüssigkeit auf, und das Gleiche gilt von dem Calciummanganit. Die braune Lösung enthält  $\text{Cl} - \text{Mn} - \text{O} - \text{O} - \text{Mn} - \text{Cl}$ , also ein Manganorychlorid. Aber auf diese Lösung wirkt nun schließlich von einem gewissen Zeitpunkte ab der Sauerstoff der Luft besonders leicht oxydirend ein, sodaß die Gegenwart des Chlорcalciums schließlich den Manganitbildungsproceß beschleunigt. Das ebenfalls von W. Weldon herrührende Magnesiummanganitverfahren (vergl. Jahrb. 21. 1885 S. 286) hat mehrfache Veränderungen und Verbesserungen erfahren. R. W. Jurisch berichtet über die in dieser Richtung gehenden Bemühungen von P. de Wilde und A. Reychler<sup>1)</sup>. Darnach soll die erschöpfte Brühe des Weldon'schen Chlорentwüdlers als Ausgangsmaterial benutzt werden, welche in der Hauptsache Chlорcalcium und Manganchlorür enthält. Sie wird mit Magnesit neutralisirt und unter Zusatz von Kieserit ( $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) eingedampft. Erhitzt man den Rückstand bei Luftzutritt, so entwickeln sich Chlорwasserstoff und Chlор, und es hinterbleibt ein schwarzer Rückstand von der Zusammensetzung  $3\text{MgSO}_4 + \text{Mg}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$ . Die letztere Verbindung ist ein Magnesiummanganit  $3\text{MgO}, \text{MnO}, 2\text{MnO}_2$ . Wird sie im Chlорwasserstrom auf  $425^\circ$  erhitzt, so entstehen Wasserdampf und Chlор:  $3\text{MgSO}_4 + \text{Mg}_3\text{Mn}_3\text{O}_8 + 16\text{HCl} = 3\text{MgSO}_4 + 3\text{MnCl}_2 + 3\text{MgCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ . Der Rückstand enthält 75% des Chlors aus Chlорwasserstoff in Form von wasserfreiem Manganchlorür und Magnesiumchlorid und liefert beim Erhitzen auf  $525^\circ$  im trocknen Luftstrom wiederum Chlор:  $3\text{MgSO}_4 + 3\text{MgCl}_2 + 3\text{MnCl}_2 + 4\text{O}_2 = 3\text{MgSO}_4 + \text{Mg}_3\text{Mn}_3\text{O}_8 + 6\text{Cl}_2$ . Man erhält also das Magnesiummanganit regenerirt. Das Magnesiumsulfat hat in allen diesen Fällen nur den Zweck, das Volumen der Masse zu vergrößern und ihre Porosität und Unschmelzbarkeit zu erhöhen. Das Gas der zweiten Reaction enthält etwa 18 — 20 Vol% Cl und 1 — 2 Vol% HCl, während das der ersten Phase durch Wechselwirkung zwischen Chlор und Wasser stets sauerstoffhaltig ist. Das Verfahren hat den Vortheil, nur

3) Chem. Znd. 13. 1890 S. 364. — 14. 1891 S. 151. — Ztschr. f. angew. Chemie 1898 S. 1097.

verhältnißmäßig kleine und billige Apparate zu beanspruchen und hochprocentiges Chlor zu liefern. Es ist durch die Patente 50155, 51540 und 53749 geschützt. Nach G. Lunge und U. Wegeli ist übrigens für die zweite Phase des Verfahrens Erhitzung auf  $600^{\circ}$  vorzuziehen. — E. Duffe will die Manganchlorürlösung so mit Magnesia neutralisiren, daß auf 1 Aq Manganchlorür 0.8 Aq Magnesiumchlorid in Lösung gehen<sup>1)</sup>. Das Gemisch soll eingedampft und der Rückstand bei 150 bis  $160^{\circ}$ , schließlich noch in Muffel- oder Flammöfen getrocknet werden. Er bildet dann poröse Klumpen mit noch 25 bis 30% Wasser und soll in senkrecht stehenden Schächten, die auf Rothgluth erhitzt sind, durch von oben eintretendes Luft-Wasserdampfgemisch Zersetzung finden. Es entweicht unten Salzsäure, während Magnesiummanganit zurückbleibt. Dieses soll dann mit Salzsäure übergossen werden, wobei sich ohne Wärmezufuhr Chlor entwickelt. Der Rückstand besteht in einer Lösung von Chlormagnesium und Manganchlorür und bildet nun das Ausgangsmaterial für den ganzen Prozeß.

Bekanntlich kann man Chlor auch aus einem Gemisch von Kochsalz und Braunstein darstellen, das man mit Schwefelsäure erwärmt. Hierbei erhält man alles Chlor des Chlornatriums frei und eine Lösung von Kaliummanganosulfat. Auf ähnliche Weise läßt sich auch aus freier Salzsäure alles Chlor gewinnen, wenn man gleichzeitig Salpetersäure und Braunstein zur Einwirkung bringt. Das Verfahren ist nach G. Lunge von Schlösing 1862 erfunden und von G. A. Just 1888, sowie von J. Alsherge (D.R.P. 86079) auf praktische Verwendbarkeit geprüft worden<sup>2)</sup>. Die Reaction verläuft nach der Gleichung  $\text{MnO}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Die Lösung von Manganonitrat wird eingedampft und der Rückstand mäßig erhitzt, wobei sich wieder  $\text{MnO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}$  ergeben. Alsherge will dagegen in zwei Phasen arbeiten und zwar in directem Anschlusse an die Ammoniakfabrikation, indem er zuerst den Braunstein in Ueberschuß halten und mit Salzsäure umsetzen will:  $2\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnO}_2 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ ; dann soll erst die Salpetersäure hinzugefügt werden;  $\text{MnO}_2 + \text{MnCl}_2 + 4\text{HNO}_3 = 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ .

1) Chem. Ztg. 20. 1896 S. 600.

2) Ztschrft. f. angew. Chemie 1889 S. 698 — 1893 S. 99.

Versuche von G. Lunge und E. Pret ergaben, daß man bei dem Schlösing'schen Verfahren einen Ueberschuß von 75% Salpetersäure über den theoretischen Werth verwenden, ferner  $\frac{1}{7}$  vom Volumen des Säuregemisches an Wasser zusetzen und auf 138° erhitzen muß, um 98 bis 99% vom Chlor der Salzsäure zu gewinnen. Die Regenerirung des Mangansuperoxyds aus dem Manganonitrat gelingt fast quantitativ, und die Regenerirung der Salpetersäure aus  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$  liefert 84 bis 90% von der berechneten Menge. Der Salpetersäureverlust ist also nicht unbeträchtlich.

Ein viel bearbeitetes Verfahren ist die Darstellung von Chlor und Salzsäure durch Salpetersäure. Es geht auf den schon S. 246 erwähnten Proceß von Dunlop zurück, hat aber mancherlei Verbesserungen erfahren. So will J. Taylor die Gase des Sulfatofens der Leblancsodafabrikation von unten her in einen Coßthurm leiten, dessen Füllung von oben her mit starker Salpetersäure überrieselt wird <sup>1)</sup>. Es entsteht ein Gemisch aus Chlor, Nitrosylchlorid, Wasser und geringen Mengen von nitrosen Gasen, welches durch starke Schwefelsäure geleitet wird. Hier findet Absorption der Stickstoffoxyde sowie Zersetzung des Nitrosylchlorids in Nitroschwefelsäure und Salzsäure statt; auch wird das Wasser zurückgehalten. Das entweichende Gemisch aus Chlor und Chlornwasserstoff durchläuft wieder den Coßthurm bis bei öfterer Wiederholung des ganzen Processes reines Chlor sich ergeben soll. Die nitrirte Schwefelsäure soll durch allmähliches Verdünnen mit Wasser und gleichzeitiges Durchleiten eines raschen Luftstroms zerlegt werden; Salpetersäuredämpfe entweichen und werden in Wasser aufgenommen. — W. Donald will Chlornwasserstoff in ein stark gekühltes Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure leiten, wobei Chlor und Untersalpetersäure entweichen <sup>2)</sup>. Diesen Gasen soll von neuem Chlornwasserstoff zugemischt und das Ganze durch Salpetersäure, schließlich durch Schwefelsäure geleitet werden. Endlich soll das Gemisch aus Chlor und nitrosen Gase durch Einmischen von Luft in Chlor und Salpetersäure verwandelt und letztere condensirt werden (D.R.P. 45104, 57122). Nach W. Dittmar soll die Salz-

1) Chem. Ind. 9. 1886. S. 11.

2) Chem. Centralbl. 1891<sup>1</sup> S. 381. — Chem. Ind. 14. 1891 S. 361. — Zeitschrift f. angew. Chemie 1895 S. 3.

säure bei dem Donald'schen Prozesse nicht über 30 grädig, das Säuregemisch aus gleichen Raumtheilen concentrirter Schwefel- und Salpetersäure (letztere  $D = 1.4$ ) zusammengesetzt sein. Die Reaction würde nach der Gleichung  $2\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$  verlaufen. Zu beachten ist aber, daß sie aufhört, sobald die Schwefelsäure verdünnt geworden ist. Die Waschsälpetersäure soll ebenso wie die Schwefelsäure auf  $0^\circ$  abgekühlt sein, was ziemliche Kosten verursachen würde. Nach G. Lunge und E. Pelet ist aber überhaupt diese Abkühlung durchaus ungünstig; vielmehr müßte sogar Erwärmung stattfinden, um Chlorabsorption zu verhindern. Schwierig ist die Regenerirung von Salpeter- und Schwefelsäure ohne zu großen Kostenanwand. Für das Taylor'sche Verfahren würde sich übrigens ebenfalls ein Erhitzen der Salpetersäure empfehlen. Die Patente von G. und A. R. Davis suchen Salpetersäure mit  $D = 1.4$  erschöpfend für die Chlorgewinnung aus Salpetersäure auszunutzen. Die Reaction soll nach der Gleichung  $3\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  verlaufen. Man verfährt zunächst ganz, wie Taylor gethan hat, und sorgt nur dafür, daß die Salpetersäure im Thurm vollständig aufgebraucht wird, wobei man unten verdünnte Salzsäure ablaufen läßt. Gleichzeitig mit dem Chlorkwasserstoff leitet man aber Luft in den Thurm, was die Regenerirung der Salpetersäure zur Folge hat:  $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HCl}$ . Die Arbeit wird auf drei Salpetersäurethürme verteilt; im ersten findet die Bildung von Chlor, Wasser und Nitrosylchlorid, sowie die Zersetzung der letztern durch Wasser zu Chlorkwasserstoff und salpetriger Säure ( $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HCl}$ ) statt. Im zweiten wird dieser Proceß vervollständigt, sowie durch Luftzutritt die Salpetersäureregenerirung bewirkt:  $2\text{NOCl} + 3\text{HNO}_2 + 3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 5\text{HNO}_3 + \text{Cl}_2$ ; der dritte Thurm führt diese Arbeit zu Ende. Die günstigsten Erfolge zeitigt das Verfahren, wenn die Salpetersäure eine Temperatur von 80 bis  $90^\circ$  besitzt. Die Gase werden endlich noch durch Schwefelsäure gewaschen; die nitrirte Schwefelsäure wird mit der aus dem ersten Thurme laufenden Salzsäure umgesetzt, und die hierbei entweichenden Gase werden in den ersten Thurm zurückgeführt. Der Chlorertrag kann bis auf 82% vom gesammten in Reaction gebrachten Chlor steigen. — Bei dem Verfahren von Vogt und Scott wird ein Schwefelsäure-

strom durch eine horizontale oder schwach geneigte zickzackförmige Röhre geleitet und darüber ohne Vermischung mit der Schwefelsäure, Salpetersäure und zu oberst ein Chlornasserstoffgasstrom eingeleitet. Der Apparat ist auf  $125^{\circ}$  erwärmt. Die entweichenden Gase gelangen in einen Schwefelsäurethurm, der die Stickstoffoxyde zurückhält, dann in einen Wasserturm, wo der Chlornasserstoff absorbiert wird. Die aus der Röhre ablaufende Schwefelsäure muß wieder concentrirt werden. Nach Lunge und Pelet ist die Arbeit continuirlich, die Chlorausbeute günstig, aber der Salpetersäureverlust groß. — Das Patent des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (D.R.P. 78348) arbeitet mit einer doppelten Reihe von Apparaten, deren erste mit Gemischen aus Schwefel- und Salpetersäure gespeist wird, während die zweite nur Schwefelsäureüberrieselung besitzt <sup>1)</sup>. In der zweiten Gruppe werden die nitrosen Gase dem Chlor entzogen. Die salzsäurereichsten Gasgemischungen müssen mit der nitrosärmsten Schwefelsäure zusammentreffen, damit die Nitroschwefelsäure nicht durch Salzsäure unter Bildung von Nitrosylchlorid zerlegt werde:  $\text{HSO}_3\text{NO}_2 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NOCl}$ . Weitere Verbesserungen des Verfahrens beziehen sich hauptsächlich auf die Regenerirung der Salpetersäure (D.R.P. 86976). — P. R. Krause hält es für vortheilhaft, in den Reactionsturm von oben nach unten trocknen oder überhitzten Wasserdampf streichen zu lassen, um so eine Temperatur von 125 bis  $130^{\circ}$  inne zu halten (D.R.P. 88281) <sup>2)</sup>. Die Schwefelsäure soll dann mit  $D = 1.45$  bis  $1.5$  ablaufen. Das Wallis Chlorine Syndicat in London will dagegen die Schwefelsäure am unteren Ende des Thurmes erhitzen, um sie von gelösten Gasen zu befreien und gleichzeitig Wasserdampf in den Thurm zu bringen (D.R.P. 90736) <sup>3)</sup>.

Von allen Verfahren, die Chlordarstellung in noch größerem Maßstabe zulassen, als die Methode von Weldon, ist nach G. Lunge das Verfahren von Deacon das beste (vgl. Jahrb. 21. 1885 S. 296) <sup>4)</sup>. Dasselbe beruht auf Chlorentwicklung durch directe Oxydation des Chlornasserstoffs, also nach der Gleichung  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Der größte

1) Chem. Ztg. 19. 1895 S. 39. — 20. 1896 S. 549.

2) Ebenbas. S. 813. 3) Ebenbas. 21. 1897 S. 228.

4) Ztschrft. f. angew. Chemie 1889 S. 698.

Fortschritt desselben beruht in der Verwendung der unreinen Muffelsalzsäure, die hauptsächlich durch Hasenclever's Bemühungen möglich geworden ist (D.R.P. 48280). Es wird hier nach der Chlornwasserstoff aus der unreinen Salzsäure durch heiße Schwefelsäure und einen Luftstrom ausgetrieben. Nur die Verdampfungskosten der entstehenden verdünnten Schwefelsäure sind ein erheblicher Nachtheil dieses Verfahrens. Der Deaconproceß beruht nach J. Koltz darauf, daß man ein Gemisch aus Chlornwasserstoff und Luft über eine auf  $450^{\circ}$  erhitzte Schicht aus porösen Massen streichen läßt, die mit Kupferchloridlösung getränkt wurden <sup>1)</sup>. Es entweicht Chlor und Wasserdampf, ohne daß das Kupferchlorid wesentlich verändert würde. Aus 1 Vol. Chlornwasserstoff und 3 Vol. Luft erhält man ein Gemisch von 8% Chlor, 9% Chlornwasserstoff, 8% Wasserdampf und 75% Luft. Wasser und Salzsäure werden durch Condensation und Waschung entfernt. Es resultirt etwa 5 bis 7 procentiges Chlor, so daß etwa 80% der angewendeten Salzsäure zu Chlor zersetzt worden sind. Leider macht die Benutzung der Gase des Calcinir-Ofens, die erst eine volle Ausnutzung des Chlors im angewendeten Kochsalze ermöglichen würde, insofern Schwierigkeiten, als diese Schwefelbioxid und Schwefelsäuredämpfe enthalten, was zur Zerstörung des Deacon-Ofens Veranlassung geben würde. Hasenclever und weiterhin Jurisch erkannten diesen Uebelstand zuerst. Nach G. Lunge und E. Marmier werden daher diese Gase erst einer Abkühlung unterworfen, wobei sich die Schwefelsäure nebst gewissen Mengen Wasser und Salzsäure verdichten <sup>2)</sup>. Dann wird das gereinigte Gas auf  $400^{\circ}$  erhitzt und in den Ofen geleitet. Die mit Kupferchlorid getränkten Thonbroden desselben sind auf 450 bis  $460^{\circ}$  gebracht. Das Gemisch, welches den Zersetzer verläßt, wird mit Wasser, dann mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure gewaschen. Es besteht nun aus 5% Chlor und 95% Luftbestandtheilen. Der Zersetzungsgrad der Salzsäure nimmt im allgemeinen mit steigendem Sauerstoffgehalt und wachsender Temperatur zu; aber auch die Concentration des Chlornwasserstoffs ist von großem Einflusse auf die Resultate, insofern mit abnehmendem Chlornwasserstoffgehalt die steigende Temperatur

1) Bull. Encouragement de l'Ind. 91. 1892 p. 227.

2) Ztschr. f. angew. Chemie. 1897. S. 105.

nicht über einen bestimmten Punkt hinaus von Vortheil ist. Auch der Einfluß der Feuchtigkeit ist nicht unbeachtet zu lassen, denn er ist im Allgemeinen nachtheilig für den Proceß. Eine Neuerung an dem Verfahren rührt von S. Gaskell und A. Carey her und empfiehlt, dem Kupferchlorid oder der porösen Substanz, die beim Deaconproceß katalytisch wirkt, Chlorid, Dryd, Hydroxyd oder Carbonat von Magnesium beizufügen <sup>1)</sup>. Ueber den Zweck dieses Zusatzes ist nichts bekannt. Ferner findet es F. Quincke vortheilhaft, statt mit Luft allein zu arbeiten, ein Gemisch aus Luft und Sauerstoff anzuwenden (D.R.P. 88002) <sup>2)</sup>. Endlich hat Mond in Vorschlag gebracht, als Contactsubstanz Bimsstein zu verwenden, der mit Nickelchlorür getränkt und bei 150° getrocknet, dann bis 400 und schließlich allmählich auf 650° im Luftstrom erhitzt wurde <sup>3)</sup>. Es hinterbleibt Nickelorydul, welches dann die Reaction  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  ermöglichen soll (bei 450 bis 500°). Nach G. Lunge und E. Marmier verschlechtert sich aber die Wirkung des neuen Contactmittels sehr schnell, auch findet Verflüchtigung von Nickelchlorür statt.

Verschiedene Verfahren zur Chlorbarstellung aus Chloriden sind versucht worden, zweifellosen Erfolg hat nur das Chlormagnesiumverfahren gehabt, wie es von Pechiney und von Eschellmann vorgeschlagen wurde (vgl. Jahrb. 21. 1885 S. 291, 292). Ueber diese Proceße liegen zahlreiche Mittheilungen vor, so von J. Dewar, von F. Grüneberg u. A. <sup>4)</sup>. Bei der Verarbeitung von Staßfurter Salzen, wie bei der Gewinnung von Kochsalz aus Meerwasser fallen große Mengen von Chlormagnesium ab. W. Weldon machte 1884 darauf aufmerksam, daß man versuchen müsse, hieraus Chlor zu gewinnen, und machte selbst dazu geeignete Vorschläge (Jahrb. 21. 1885 S. 290, 292). Seit seinem Tode wurde hauptsächlich durch A. Pechiney in Salindres in Gemeinschaft mit Boulouvard an der Vervollkommnung des Verfahrens gearbeitet, das nunmehr seit etwa 14 Jahren in der bekannten Fabrik von Pechiney u. Co. in vortheilhaftem Betriebe steht

1) Chem. Ztg. 19. 1895 S. 1011.

2) Ebenbas. 20. 1896 S. 726.

3) Ztschr. für angew. Chemie 1897 S. 137.

4) Dingl. polyt. Journ. 260. 1886. S. 409. — 269. 1888 S. 28.

— Chem. Znd. 11. 1888 S. 98.



(D.R.P. 17050, 30841, 31671, 34397, 35227). Die Chlormagnesiumlösung wird bis zu 50% Salzgehalt eingedampft und noch heiß auf einen tellerförmigen Herd mit hohem Rande gebracht, der sich mit Hilfe einer Verticalachse in Rotation versetzen läßt. Kräftige Rührwerke bewegen sich innerhalb der Pfanne und mischen Magnesia ein, die durch ein Becherwerk zugeführt wird. Die Massen erwärmen sich von selbst, werden steif und zerfallen schließlich unter der Einwirkung der Rührwerke in harte Stücke von Magnesiumorychlorid. Dasselbe besteht in Salindres aus 35%  $\text{MgCl}_2$  + 19.84%  $\text{MgO}$  + 41.16% Wasser + 4.00% Verunreinigungen (etwa  $3\text{MgCl}_2$ ,  $4\text{MgO}$  +  $19\text{H}_2\text{O}$ ). Das Drychlorid wird zunächst einige Zeit der Ruhe überlassen, dann auf einer Walzenmühle zu wallnußgroßen Stücken zerkleinert und hierauf durch Absieben vom Pulver befreit. Das abfallende Pulver (etwa 20%) wird wieder zur Drychloridherstellung benutzt. Die Stücke kommen in Schalen, welche etagenförmig übereinander in einen Wagen gestellt und mit diesem langsam durch einen Heizcanal gefahren werden. Der Canal wird durch auf 300° erhitztes Gas geheizt und hat besondere Einrichtungen, welche Ein- und Ausföhrung des Wagens ohne Luftzutritt ermöglichen. Die Bewegung des Wagens geschieht mechanisch. Das Drychlorid verliert im Canal 60 bis 65% seines Wassers, aber auch 5 bis 8% seines Chlorgehalts in Form von Salzfäure. Das getrocknete Chlorid besteht aus 44.5%  $\text{MgCl}_2$ , 28.36%  $\text{MgO}$ , 21.62% Wasser und 5.47% Verunreinigungen (etwa  $2\text{MgCl}_2$ ,  $3\text{MgO}$  +  $5\text{H}_2\text{O}$ ). Es gelangt in den Zersetzungsofen. Derselbe enthält 4 enge verticale Zersetzungskammern neben einander, die oben in die Verbrennungskammer und unten in einen gemeinsamen Gasableitungscanal ausmünden. Man föhrt einen Regeneratorbrenner so vor den Ofen, daß die Generatorgase und die Verbrennungsluft oben in der Verbrennungskammer zusammentreffen. Die Verbrennungsgase streichen durch die Zersetzungskammern abwärts, diese heizend, und gelangen durch den unteren Abzugscanal zunächst in den Mantelraum des Brenners, dann unten aus diesem in den Trockencanal, der schon beschrieben wurde. Ist der Zersetzungsofen auf die genügende Hitze (helle Rothgluth) gebracht, so schließt man ihn gegen den Brenner ab und föhrt diesen vor einen zweiten Zersetzungsofen. Der erste wird nun von oben mit dem Drychlorid beschickt, worauf man

mit Hilfe eines Aspirators Luft von oben her durch die Zersetzungskammern saugt. Durch den unteren Abzugscanal entweicht ein Gemisch von Chlor und Chlornwasserstoff, welches zunächst zu einem Verdichtungsapparat für Salzsäure und sodann zu den Chlorabsorptionsapparaten (Chlorkalkkammern oder dergl.) gelangt. Die entstehende Salzsäure fällt etwa 12 procentig aus; das erzeugte Chlorgas enthält in der Regel 4, höchstens 7 bis 8% Chlor. Man gewinnt von dem Chlor des Drychlorids ungefähr 40% frei, weitere 35% in Form von Salzsäure. Das Magnesiumoxychlorid ist theoretisch in Magnesia verwandelt:  $\text{Mg}_2\text{OCl}_2 + \text{O} = 2\text{MgO} + \text{Cl}_2$ . Es enthält aber stets noch größere Mengen Chlor. Man zieht die Rückstände aus den Zersetzungskammern und scheidet sie ab; das Pulver (mit etwa 3% Cl) wird als Magnesia wieder verworthen, die Stücke (mit 14% Cl) kommen mit frischem Drychlorid von neuem in die Zersetzungskammern.

Nach G. Eschellmann enthält die sog. Endlauge der Staßfurter Kaliindustrie so viel Chlor, daß damit der Bedarf der ganzen Welt an Chlorkalk, Kaliumchlorat und Salzsäure gedeckt werden könnte<sup>1)</sup>. Seit 1847 (Patent von Tilghman) versucht man, das in dem wesentlichen Salze der Endlauge, im Chlormagnesium, enthaltene Chlor auf verschiedenen Wegen zu gewinnen (durch Erhitzen mit Braunstein, mit überhitztem Wasserdampf u. s. w.) Der Rückstand der beim Eindampfen der Endlauge hinterbleibt, besteht aus 46.83%  $\text{MgCl}_2$ , 2.10%  $\text{KCl}$ , 1.65%  $\text{NaCl}$  und 49.42% Wasser. Die wirksame Substanz ist natürlich  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Wird diese erhitzt, so entweicht neben Wasser Chlornwasserstoff. Im Stickstoffstrome geht bei 250° die Reaction  $6(\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}) = 31\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl} + 2\text{MgO}$ ,  $4\text{MgCl}_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  vor sich. Letzteres Drychlorid bleibt bis 350° unverändert, zerfällt aber dann bis 550° weiter:  $2(2\text{MgO}$ ,  $4\text{MgCl}_2$ ,  $3\text{H}_2\text{O}) = 5(\text{MgO}$ ,  $\text{MgCl}_2) + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Das Drychlorid  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgCl}_2$  ist weiß, krystallinisch, seidenglänzend und spröde; es wird durch Wasser unter starker Wärmeentwicklung zerlegt. Uebrigens wurden genau dieselben Verbindungen erhalten, auch wenn man nicht im Stickstoffstrome arbeitete. Bemerkte sei aber, daß die Existenz der Verbindung  $2\text{MgO}$ ,  $4\text{MgCl}_2$

1) Chem. Ind. 12. 1889 S. 2, 25, 51, 100.

+ 3H<sub>2</sub>O von R. W. Jurisch bestritten worden ist. — Ein verändertes Verfahren zur Gewinnung von Chlor aus Chlormagnesium hat E. F. Ringzett vorgeschlagen<sup>1)</sup>. Es soll nämlich eine Mischung von Luft und Chlormwasserstoff über Ziegel- oder Bimssteine geleitet werden, die mit Magnesia auf irgend eine Weise imprägnirt wurden. Es sollen nun die Reactionen  $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HCl}$  und  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ , sowie  $\text{MgCl}_2 + \text{O} = \text{MgO} + \text{Cl}_2$  stattfinden. Dies soll auch der wirkliche Vorgang beim Weldon-Verfahren sein, was allerdings erst bewiesen werden müßte. — Anderweite Vorschläge deren praktische Verwerthbarkeit aber nicht erprobt ist, machte B. Rosmann<sup>2)</sup>. Nach ihm soll die Entwässerung von  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  bis zu einem „Terorphydrochlorid“  $2\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  gehen, wenn man bei mäßiger Hitze arbeitet; doch entweicht bereits Salzsäure. Es soll nun die Enblauge auf 40 bis 42° B abgedampft und sofort auf die obere Etage eines von Sohle und Gewölbe her geheizten zweietagigen Muffelofens gebracht werden. Die Massen gehen dann allmählich vom oberen auf den unteren Herd. Sie können auch in einen Drehcylinder übergeführt werden, dessen Doppelmantel mit überhitztem Dampf gespeist wird, während man im Innenraum ein Vacuum herstellt. Die entwässerten Massen werden zerkleinert und in einen continuirlich betreibbaren Ofen gefüllt, der in verschiedenen Höhenlagen verschiedene Temperaturen erreicht (Destillirofen von P. Reil D.R.P. 40768). Etwas unter dem Querschnitt der größten Erhitzung würde Chlormwasserstoff einzuleiten sein, während etwas weiter nach unten zu die Luftzuführung anzuordnen wäre. Das Material würde oben eingefüllt und unten abgezogen; es würde sich von oben nach unten zu immer höher erhitzen. Die im oberen Theile entweichende Salzsäure wäre an schon genannter Stelle wieder einzuführen, so daß oben nur Chlor abginge.

Insbesondere auf die Chlorgewinnung aus den Alkalien des Solvayprocesses sind die Verfahren von Mond (D.R.P. 54540) und von F. Vale berechnet<sup>3)</sup>. Mond

1) Chem. Znd. 11. 1868 S. 468.

2) Verhandl. d. Ber. 3. Befördr. d. Gewerbfl. 70. 1891 S. 25.

3) Chem. Znd. 15. 1892 S. 466. — 16. 1893 S. 10, 63. — Chem. Centralbl. 1894<sup>1</sup> S. 933.

will die salmiakhaltigen Ablaugen des Ammoniakfodaprocesses stark erkälten, wobei sich der Salmiak ausscheiden soll. Dieser wird dann in geschmolzenes Chlorzink eingetragen, das sich in einem antimonbelegten Gefäße befindet. Salmiak verdampft und wird in Dampfform bei 400 bis 500° durch kaolinhaltige Magnesiakugeln geleitet (aus 100 Gwthl. Magnesia, 75 Gwthl. Kaolin, 6 Gwthl. gebranntem Kalk, angerührt mit Chlorkaliumlösung von  $D = 1.1$ ). Es entwickelt sich Ammoniak, das in den Sodaproceß zurückgeht, während Magnesiumoxydchlorid aus der Magnesia sich bildet. Man leitet nun über die Kugeln Luft von 800 bis 1000°, wobei 7 bis 10 procentiges Chlor entweichen soll. Nach F. Quincke hat das Verfahren keine Aussicht auf praktische Verwendung, da die Anlagekosten hoch sind, die Betriebsleitung schwierig ist und häufige Ausbesserungen der Apparate sich nöthig machen. — Bale will den Salmiak direct mit Magnesia mischen und das Gemenge dann erhitzen, wobei Chlorkwasserstoff entweicht:  $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$ . Der Chlorkwasserstoff soll in einem Thurme durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet, dann auf 550° erhitzt und in einen Deaconofen eingeleitet werden, der mit Oxyd in Pulver- oder Ziegelform beschickt ist:  $M_2O_3 + 6HCl = 2MCl_2 + 3H_2O + Cl_2$ . Endlich soll das hierbei entstehende Chlorür durch trockne heiße Luft zerlegt werden:  $2MCl_2 + 3O = M_2O_3 + 2Cl_2$ . In dieser Phase würde also auch das Oxyd  $M_2O_3$  regenerirt werden. Das zuerst entwichene ärmere Chlorgas soll mit dem 15 bis 20 procentigen Chlor der letzten Reaction vermischt zur Chlorkalkfabrikation dienen.

Schon 1870 hat H. M. Baker vorgeschlagen, Chlormagnesium in Gegenwart von Thonerde und Pieselsäure zu zersetzen. Auf ähnlichen Grundsätzen beruht die von A. Gorgeu vorgeschlagene Chlorgewinnung aus Rochsalz und Thon <sup>1)</sup>, bei der allerdings auch Chlorkwasserstoff entwickelt wird. Wird ein Gemisch aus Thon und Rochsalz oder Chlorkalium bis zur dunklen Rothgluth erhitzt, so entweicht Chlorkwasserstoff; noch vollkommener wird die Zersetzung, wenn man Wasserdampf zuströmen läßt. Arbeitet man mit trocknen Materialien im Luft-

1) Compt. Rend. 102. 1886 p. 1166. — Chem. Ind. 12. 1889 S. 2.

strom, so wird Chlor entwickelt, aber allerdings ziemlich langsam. Wasserhaltiger Thon mit 35% Al (berechnet auf trocknen Thon) zersetzte beim Erhitzen im Porzellanrohr in Folge seines Wassergehalts 22% seines Gewichts an Chlorid; arbeitete man im Wasserdampfstrom bei Kirchrothgluth, so gab Kochsalz 97% seines Chlors in Form von HCl ab. Thon mit nur 1% Wasser (79% mit 35% Al) wurde mit Kochsalz (21%) im Luftstrom auf helle Rothgluth erhitzt und ergab 25 bis 30% Chlor vom Kochsalz (statt 61%). Beide Verfahren sind aber für die Technik zu kostspielig. — Auch die Gewinnung von Chlor aus Chlorkalium, über die schon früher berichtet wurde (Jahrb. 21. 1885 S. 290, 292, 293) ist wiederum durch E. Wynnam vorgeschlagen worden<sup>1)</sup>. Man macht die Chlorkaliumlösung zunächst eisenfrei. Dann fügt man soviel Kalkmilch hinzu, als zur Calciumoxydchloridbildung nöthig ist, und erwärmt unter Rühren auf 80°. Sobald der nicht gelöste Kalk sammt dem gebildeten Kochsalz anfangen, sich auszuscheiden, läßt man die heiße Flüssigkeit ablaufen und aus der Lösung das Drychlorid auskrySTALLISIREN(?). Das Drychlorid wird dann durch mäßiges Erwärmen entwässert und hierauf im Luftstrom erhitzt. Es entweichen Chlor und Chlornasserstoff, im Dampfstrom nur der letztere. Als Rückstand verbleibt von neuem zu verwendender Kalk.

Eine besondere Art der Chlordarstellung aus Chloriden durch Dryde und Salpetersäure wurde von R. Main und W. Donald angegeben<sup>2)</sup>. Als Chloride kommen in Vorschlag die des Natriums, Kaliums, Calciums, Baryums und Magnesiums, als Dryde die des Mangans, Kobalts oder Nickels, hauptsächlich aber wohl Mangansesqui- oder Superoxyd. Das Gemisch aus Chlorid und Dryd soll zwischen 15 und 120° mit verdünnter Salpetersäure versetzt werden, wobei sich Chlor entwickelt und Nitrate im Rückstand bleiben, z. B.  $\text{MgCl}_2 + \text{MnO}_2 + 4\text{HNO}_3 = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Der aus Nitraten bestehende Rückstand soll dann durch starkes Erhitzen zersetzt werden. Es hinterbleiben Dryde, und nitrose Gase entweichen, die durch Drydation in Gegenwart von Wasser wieder

1) Chem. Ind. 9. 1886 S. 112.

2) Chem. Ztg. 20. 1896 S. 886, 956.

in Salpetersäure umgewandelt werden sollen. Ist das dem Chlorid entstammende Oxyd wasserlöslich, so wird es einfach aufgelöst und das unlösliche Schwermetalloxyd, wenn nöthig, durch Einblasen von Luft regenerirt. Ist dagegen das aus dem Chlorid entstandene Oxyd unlöslich, so wird der feste Rückstand bei Luftzutritt bis zur Rückbildung des ursprünglich vorhandenen Schwermetalloxyds erhitzt, dann aber mit Salmiak gemischt, um in der Hitze aus diesem Ammoniak auszutreiben und zugleich das lösliche Leichtmetallchlorid wieder zu erhalten. Später hat W. Donald sein Verfahren auf die Benutzung von Alkalichlorid und Manganoxyd eingeschränkt. Ueber die technische Brauchbarkeit ist nichts bekannt.

Die letzte Gruppe umfaßt die Chlorgewinnungsmethoden elektrolytischer Art. Die Elektrolyse der Chloride hat allerlei besondere Schwierigkeiten zu überwinden. So zerstört das entwickelte Chlor metallene Theile des Apparats, während die an der Kathode sich bildenden Alkalien oder Erdbalken thönerne Gefäße angreifen. Auch werden die Elektroden, selbst wenn sie aus Kohle bestehen, schnell zerstört. Wenn man ferner Anode und Kathode nicht auf irgend eine, den Stromdurchgang nicht störende Weise, etwa durch ein Diaphragma, trennt, würde das Chlor mit den alkalischen Flüssigkeiten der Kathode in Wechselwirkung treten und Hypochlorite bilden. Die Elektrolyse von Chlorkalium erwies sich nach den Versuchen von A. W. Furisch<sup>1)</sup> als viel theurer als die Prozesse von Weldon und von Hurter-Deacon. Angeblich guten Erfolg soll das Verfahren von Greenwood zeitigen<sup>2)</sup>. Hierbei wird eine Kochsalzlösung durch einen elektrischen Strom (4·4 Volts und 10 Amp. für 100 gcm der Elektrode) zersetzt. Die Anode, an der sich Chlor entwickelt, besteht aus Platten von Retortenkohle, die einen eisernen Kern besitzen. Da die Retortenkohle an sich durchlässig ist, muß sie zum Schutze für das Eisen mit einer (nicht angegebenen) Substanz undurchlässig gemacht werden. Die Kathode besteht aus Gußeisen, das von der hier sich bildenden Natronlauge nicht angegriffen wird. Zwischen beiden Elektroden befindet sich ein Diaphragma, gebildet aus

1) Chem. Ind. 11. 1888 S. 100.

2) Chem. News 65. 1892 p. 34.

Streifen von Schiefer, die an einem Rahmen ähnlich befestigt sind, wie die Latten einer Jalousie. Die Zwischenräume sind mit Asbest ausgefüllt. Die Kochsalzlösung durchläuft eine Reihe treppenförmig angeordneter elektrolytischer Tröge und wird vom letzten wieder auf den ersten zurückgepumpt, bis sie ausreichend zerlegt ist. Auch E. Kellner will Kochsalz elektrolysiren, als Kathode aber Quecksilber verwenden. (D.R.P. 80300), das bei der Elektrolyse in Natriumamalgam übergeht<sup>1)</sup>. Wie dieses dann nutzbringend weiter verarbeitet werden soll, kann hier nicht ausgeführt werden. Um die Polarisirung an der Kathode zu beseitigen, wendet man nach E. Höpfner durch Wasserstoff reducirbare Metallsalzlösungen, z. B. Kupferchlorid an (D.R.P. 30222, 80735). Dasselbe wird durch den Strom zu Kupferchlorür reducirt, welches durch das Kochsalz in Lösung erhalten wird. Durch Oxydation in saurer Lösung kann es schließlich wieder in Kupferchlorid zurück verwandelt werden. Das elektrolytische Verfahren von J. G. A. Rhodin ist mit dem von Kellner verwandt, insofern Kochsalzlösung oder Soole in einem Apparate elektrolysirt werden soll, dessen Kathode Quecksilber ist<sup>2)</sup>. Der Apparat ist aber von eigenthümlicher Einrichtung; er besteht nämlich aus einem eisernen stehenden Cylinder, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt ist, und einem inneren Gefäß von Glockenform, das aus Steingut besteht, mit dem untern Rande in das Quecksilber taucht und um eine senkrechte Axe drehbar ist. Im Innern der Glocke sind als Anoden dienende Kohlenstäbe angeordnet. Der Innenraum der Glocke, die oben ein Abzugsrohr für das Chlor trägt, wird mit der Soole gefüllt, der Zwischenraum zwischen Glocke und Cylinder nur mit Wasser. Im Quecksilber bildet sich Amalgam, das durch die Drehung der Glocke nach außen bewegt und hier durch das Wasser unter Bildung von Natronlauge wieder in Quecksilber zurückverwandelt wird. Dabei wird der ganze Apparat fast bis 100° erhitzt, um Chlorabsorption durch die Flüssigkeiten zu vermeiden und schnelleren Umsatz zwischen Natriumamalgam und Wasser herbeizuführen. Die Spannung des Stroms soll 3·3 Volt betragen. Die Glocke kann übrigens auch aus emaillirtem Kupfer bestehen. Die Anodenkohlen sind röhrenförmig gestaltet, um dem Chlor

1) Chem. Ztg. 19. 1895 S. 815, 979.

2) Ebendas. 21. 1897. Rep. S. 295. — 22. 1898. Rep. S. 7.  
— 23. 1899 S. 425.

das Entweichen zu erleichtern. Der Boden des eisernen Cylinders ist mit radialen Rippen ausgestattet, damit das die Kathode bildende Quecksilber nicht in Rotation kommen kann (D.R.P. 102774). — Ueber das Verfahren von Hargreaves und Bird berichtet J. F. Bailey rühmliches <sup>1)</sup>. Dasselbe beruht auf der Zersetzung der Kochsalzlösung in besonders gestalteten Trögen, deren Kathoden aus Kupferdrahtnetz bestehen, während die Anoden aus Retortenkohle gefertigt werden. Zwischen beiden Elektroden befindet sich ein Diaphragma, das von der Kathode überzogen und für Salzlösung undurchlässig, wohl aber für die Natriumionen durchlässig ist. Das an den Kathoden sich abscheidende Natrium soll durch Wasserdampf in Natronlauge übergeführt werden, das entwickelte Chlor 99 procentig dem Volumen nach sein. — Bei der Arbeit mit Quecksilberkathode soll nach Solvay und Co. am Quecksilber eine chlorfreie Salzlösung von hoher Concentration, an der Anode dagegen eine mit Chlor gesättigte schwache Salzlösung vorhanden sein, um Bildung von Chloralkalien u. s. w. zu vermeiden <sup>2)</sup>. Man erreicht dies am besten, indem man die Flüssigkeit aus den Elektrodenzellen gesondert abfließen, sich mit Salz anreichern und am andern Ende des Apparats — nach richtiger Regelung der Dichte — wieder einfließen läßt (D.R.P. 100560). — Auf den elektrolytischen Alkaliewerken zu Clavaux in Frankreich wird nach B. E. Persham die Elektrolyse von geschmolzenem Gemisch aus Kochsalz und Bleichlorid durchgeführt, und zwar nach dem Verfahren von Hulin <sup>3)</sup>. Als Anode dient Kohle, als Kathode geschmolzenes Blei, welches sich mit dem Natrium legirt. Diese Natriumbleilegierung liefert mit Wasser Natronlauge und Bleischwamm. Natürlich wird auch das Bleichlorid mit elektrolysiert, welches hauptsächlich zu hohe Stromspannungen unnöthig machen soll. Damit sich das Bleichlorid immer wieder selbstthätig erneuert, wird neben der Kohleanode eine solche aus Blei aufgehängt und dafür gesorgt, daß etwa 12% des Stromes durch die Bleianode gehen. — Nach A. Haller <sup>4)</sup> haben bis jetzt nur zwei Verfahren elektrolytischer Art eine gewisse praktische Bedeutung gewonnen, nämlich das der Chemischen Fabrik Gries-

1) Chem. Ztg. 23. 1899 S. 21.

2) Ebenbas. S. 66.

3) Ebenbas. Rep. S. 163.

4) Haller, l'industrie chimique, Paris 1893 p. 192.





Flasche a ist mit Salzsäure, die untere zunächst mit der Schicht c aus Bimsstein oder Glasbrocken und darüber bei b mit Braunstein beschickt. g ist ein Zulauftrichter mit Hahn, h ein Luftrohr, l die Chlorausstrittsröhre. Man schließt den Hahn an g, sowie den Hahn f, öffnet dagegen e und den Hahn an l und bläst durch h so lange Luft ein, bis die Röhre ik als Heber wirkt. Die Salzsäure läuft in das untere Gefäß, welches durch das Wasserbad d auf etwa 50° erwärmt wird. Die Chlorentwicklung beginnt und wird durch den Hahn an l, wie durch den Erwärmungsgrad von d geregelt. Entsteht im Entwickler Ueberdruck, z. B. durch Schließen von l, so wird die Säure durch ki nach a zurückgedrückt. Die Schicht c soll Verstopfungen des Rohres K verhindern. Ist endlich die Salzsäure aufgebraucht, so wird e und l geschlossen, f geöffnet und so die Manganchloridlösung durch m zum Ablauf gebracht. Erst wenn der Braunstein b erschöpft ist, muß die untere Flasche entleert und neu beschickt werden. — Nach P. Lasen ist der Braunstein des Handels nur im Stande 75 bis 85% der berechneten Chlormenge aus der Salzsäure zu entbinden. Auf 1 kg Braunstein braucht man etwa 4 Lit. 36 procentige Salzsäure und erhält 125 bis 140, höchstens 174 g Chlor für das Liter Salzsäure. Man kann die Apparate mit Kautschukstopfen verschließen, wenn man diese vor der Benutzung mit Vaseline einreibt. Es bildet sich dann ein glasurartiger Ueberzug über dem Kautschuk, der dem Chlor zu widerstehen vermag. Als Entwickler wird ein näher beschriebener thönerner Apparat empfohlen. Verwendet man Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein zur Chlordarstellung, so soll die Reaction nach der Gleichung  $4\text{NaCl} + \text{MnO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  verlaufen und der Ertrag am günstigsten bei folgenden Mengenverhältnissen sein: 5 Gwthl. 90 procentiger Braunstein, 11 Gwthl. Kochsalz, 14 Gwthl. englische Schwefelsäure, verblümt mit dem gleichen Volumen Wasser. Man soll hierbei 95% von der berechneten Chlormenge gewinnen. Dagegen wird die Methode, Braunstein auf ein Gemisch aus Salz- und Schwefelsäure einwirken zu lassen, als unvortheilhaft verworfen, da man in der Regel nur 65% von der theoretischen Chlorausbeute gewinnt. — Von neueren Laboratoriumsmethoden

zur Chlordarstellung hat das Chlorkalkverfahren von C. Winkler vielfach Anwendung gefunden, das sich denn auch durch große Bequemlichkeit auszeichnet: es gestattet nämlich die Benutzung des Ripp'schen Apparats und ist ohne Erwärmung in Gang zu bringen <sup>1)</sup>. Vester trockner Chlorkalk wird mit einem Viertel seines Gewichts an gebranntem Gyps aufs innigste gemischt und dann so lange mit wenig kaltem Wasser durchgearbeitet, bis eine feuchte bröckliche und bequem zusammenballbare Masse entstanden ist. Diese wird zunächst in einem eisernen Mörser gehörig durchgestampft und dann in ein auf horizontaler Grundlage ruhendes eisernes Rahmengeviert von 10 bis 12 mm Höhe mit Hilfe eines flachen eisernen Schlägels eingestampft. Man breitet hierauf ein Stück Wachstuch oder eine Gummiplatte darüber und unterwirft den Chlorkalkkuchen dem Drucke einer starken Presse. Nun theilt man den Kuchen innerhalb des Rahmens in Würfel, drückt das Ganze auf ein Brett oder Blech heraus und trocknet möglichst rasch bei nicht mehr als 20°. Die Würfel haften jetzt noch lose an einander, lassen sich aber leicht trennen. Man beschickt die mittlere Kugel eines Ripp'schen Apparats mit den Chlorkalkwürfeln und füllt Salzsäure von  $D = 1.124$ , verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser ein, die schwefelsäurefrei sein soll, weil sonst Gypskrystallisation störend auftreten würde. Damit das im Ruhezustande des Apparats nachentwickelte Chlor nicht in der Salzsäure sich löst, was erneuten Zutritt der Säure zu den Würfeln ermöglichen würde, ist es empfehlenswerth, nach jeder Benutzung des Apparats etwas Luft einzublasen, die dann eine nicht absorbirbare Schicht zwischen Säure und Chlorkalk bildet. Nach Klason ist die Chlorabsorption durch die Salzsäure nicht bedeutend; wohl aber absorbirt der Chlorkalk selbst noch weiter Chlor und geht hierbei in Chlorcalcium und Calciumchlorat über. J. Thiele hält die Formung des Chlorkalks mit Hilfe von Gyps für nicht besonders empfehlenswerth, weil hierdurch der Chlorgehalt vermindert (die Chlorkalkwürfel des Handels enthalten nur 23% Cl) und die Gefahr von Verstopfungen durch den sich bei der Benutzung ausscheidenden Gyps herbeigeführt werde <sup>2)</sup>. Er ist aber auch der Meinung, daß man dieses

1) Berl. Ber. 20. 1887 S. 184. — 22. 1889 S. 1076.

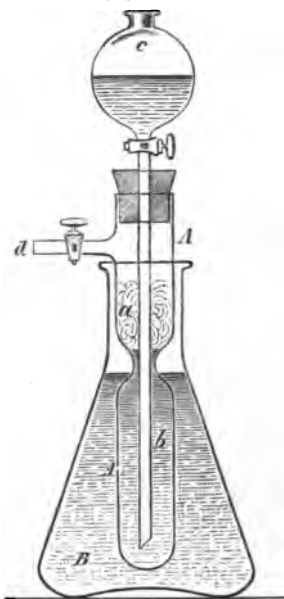
2) Lieb. Ann. 253. 1889 S. 239.

Bindemittel ganz entbehren könne, da sich der Chlorkalk allein durch Einpressen in einen Rahmen ausreichend formen lasse. Lasson ist sogar der Ansicht, daß pulveriger Chlorkalk ohne weiteres brauchbar sei, wenn man nur ein Loch in der Masse herstelle, das dem in der tieferen Schicht entwickelten Chlor das Entweichen nach oben gestatte. Thiele macht ferner darauf aufmerksam, daß es sich empfiehlt, den Stopfen der Ausgufsöffnung und den eingeschliffenen Hahn besonders zu befestigen, da sie sonst durch den Gasdruck leicht heraus geschleudert werden könnten. Auch weist er darauf hin, daß man den mit Chlorkalk beschickten Apparat zur Sauerstoffentwicklung benutzen kann, wenn man ihn mit Wasserstoffsuperoxydlösung beschickt:

$$\text{Ca Cl}(\text{ClO}) + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Ca Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2.$$

— Endlich sei erwähnt, daß F. A. Gooch und D. A. Kreider die Darstellung von Chlor aus Kaliumchlorat empfehlen<sup>1)</sup>. Sie wenden den kleinen in Fig. 5 dargestellten Apparat an. In den oberen Theil a der Röhre A füllt man etwa 10 g in einer Platinschale geschmolzenes und dann in Stücke gebrochnes Kaliumchlorat, während man B mit heißem Wasser füllt. Nunmehr giebt man durch c Salzsäure von D = 1.1 zu, bis dieselbe die verengte Stelle zwischen a und b eben überschreitet und mit dem Kaliumchlorat in Berührung kommt. Durch d entweicht dann das Chlor nach den Reinigungsapparaten. Die Arbeit läßt sich übrigens auch im Ripp'schen Apparat ausführen, nur muß man dann die Salzsäure auf 60 bis 70° erwärmen, da sonst das explosible Chlorsuperoxyd  $\text{ClO}_2$  entsteht. Auch bei Arbeit in der

Fig. 5.



Wärme enthält das entweichende Chlor kleine Mengen davon, daher man das Gas durch eine heißgesättigte Lösung von Manganchlorür in starker Salzsäure wäscht. Ganz rein wird das Gas allerdings erst beim Durchleiten durch eine mit Asbest gefüllte, glühende Röhre. Das Bedenkliche des Verfahrens liegt in der äußerst stürmischen Reaction, die eintreten würde, wenn man unvorsichtiger Weise zu viel Chlorat mit der Salzsäure in Berührung brächte.

Eigenschaften des Chlors. Durch C. Friedel und J. M. Crafts wurde der mittlere Ausdehnungscoefficient des Chlors zwischen 21 und 357° zu 1.009 bestimmt, wenn der der Luft = 1 gesetzt wird<sup>1)</sup>. Die Dichte des Chlors fanden sie bei 21° zu 2.471 und erst bei 440° übereinstimmend mit der Theorie zu 2.449. Dagegen fand A. Reduc die Dichte (bei 0°?) zu 2.491, welcher Werth bis auf  $\frac{1}{2500}$  desselben genau sein soll<sup>2)</sup>. Nach demselben Gelehrten liegt die kritische Temperatur des Chlors bei 143°.

Die Eigenschaften des flüssigen Chlors hat R. Rnietzsch in vieler Hinsicht zum ersten Male genauer festgestellt<sup>3)</sup>. Es werden zunächst die Dampfspannungen des flüssigen Chlors unterhalb seines Siedepunktes angeführt, die bei — 34.4° 710 und bei — 68° nur 37.5 mm Quecksilber betragen. Weiter wurde der Druck des flüssigen Chlors von seinem Siedepunkte an aufwärts bis zu 40° ermittelt; er beträgt z. B. bei — 33.6° 1 Atm., bei 0° 3.66 und bei 38.72° 10.889 Atm. Der kritische Punkt liegt bei 146° und 93.5 Atm. Das Volumengewicht des flüssigen Chlors ist bei — 80° 1.6602, bei 0° 1.4689, bei 19° 1.4156. Die Farbe des flüssigen Chlors ist in dünner Schicht gelb mit Stich ins Orangene. Die Arbeit von Rnietzsch hat Fortsetzung und Vervollständigung durch A. Lange gefunden, der den Druck bis zu 100° ermittelte<sup>4)</sup>. Es ergab sich dabei unter anderem, daß flüssiges Chlor von 90° ab das Eisen angreift. Ferner wurde festgestellt, daß die Chlorbomben bei gutem Material und Innehaltung der

1) Compt. Rend. 107. 1888 p. 302.

2) Ebendaf. 116. 1893 p. 968. — 125. 1897 p. 299, 571.

3) Lieb. Ann. 259. 1890 S. 100.

4) Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 683.

gesetzlichen Bestimmungen über ihre Beschaffenheit erst über 90° explosionsgefährlich werden würden. Metalle greift das flüssige Chlor nach H. Sautier und G. Charpy so gut wie gar nicht an, es sei denn, daß Feuchtigkeit hinzutritt, in welchem Falle alle Metalle chlorirt werden<sup>1)</sup>. Gar nicht verändert werden bei Abwesenheit von Wasser durch flüssiges Chlor: Magnesium und Zink; sehr wenig angegriffen werden Silber und Eisen, etwas mehr Kupfer. Kalium, Natrium und Aluminium scheinen bei — 34° nicht chlorirt zu werden, bei — 20° entzündet sich das Aluminium aber. — Das flüssige Chlor wird nach R. Hasenclever in der chemischen Fabrik Rhénania in Rheinau nach dem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen (D.R.P. 50329) hergestellt und in eisernen Gefäßen in den Handel gebracht, die etwa 60 kg Chlor enthalten und auf 50 Atm. Druck geprüft sind<sup>2)</sup>. Man nennt diese Gefäße trotz ihrer cylindrischen Form gewöhnlich Bomben. Sie haben zwei Ventile, welche durch eine aufgeschraubte Kappe vor Verletzung geschützt werden und sind etwa 1·5 m hoch und 28 cm außen, 21 cm innen weit. Das Chlor steht unter 8 bis 12 Atm. Druck. Nach Fribourg stellt man auch in der schon mehrfach erwähnten Fabrik von Bechiny in Salindres das flüssige Chlor her<sup>3)</sup>. Eine Bombe wiegt hier etwa 100 kg und enthält 50 kg Chlor, die etwa 15 cbm Chlorgas entsprechen. Die Gefäße sind auf 100 Atm. geprüft und enthalten Chlor unter 6 bis 10 Atm. Druck. Für Laboratoriumszwecke dienen Bomben von 7 kg Gewicht mit 4 kg Inhalt. Die Verflüssigung des Chlors geschieht in Salindres mit Pumpen, deren Körper ein innen verbleites gußeisernes Rohr von U-form ist. Der eine Schenkel des Rohrs enthält Petroleum, der andere Schwefelsäure. Das Chlor wird durch ein Rückschlagventil auf die Schwefelsäure eingepreßt, die Schwefelsäure sinkt und das Petroleum steigt. Geht die Pumpe zurück, so schließt das Ventil das zusammengepreßte Chlor ab, das durch eine Außenheizung mit warmem Wasser gasförmig erhalten wird. Hat es den genügenden Druck, so läßt man es in einen Kühler aus Bleirohr gelangen, wo es sich verflüssigt, und in die Versandtgefäße ablaufen. V. Höbbling berichtet, daß

1) Compt. Rend. 113. 1891 p. 597.

2) Chem. Ind. 16. 1893 S. 372.

3) Bull. Soc. Chim. 9. 1893 p. 351.

Runheim und Co. in Berlin das Chlor durch Abkühlung auf  $-51^{\circ}$  verflüssigen, wobei es ganz frei von Chlormwasserstoff wird, denn letzteres Gas wird bei  $-51^{\circ}$  unter Luftdruck noch nicht flüssig <sup>1)</sup>. Verwendung findet das flüssige Chlor zu Bleichzwecken in der Papierfabrikation und Textilindustrie.

Zahlreich sind die Arbeiten über Chlormwasser. Nach G. Griggi kann man sich solches in der Kälte außerordentlich rein verschaffen, wenn man Bleisuperoxid, Chlorkalcium und Oxalsäure aufeinander einwirken läßt:  $2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}) + \text{PbO}_2 + (\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}) = \text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{C}_2\text{O}_4\text{Pb} + (12\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2)$  <sup>2)</sup>. — Die Zersetzung des Chlormwassers im Lichte erfolgt nach A. Popper (vergl. auch Jahrb. 21. 1885 S. 304) nach der Gleichung  $5\text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_3 + 9\text{HCl} + \text{O}_2$ , wozu L. Pebal verschiedene Bemerkungen thermochemischer Art hinzufügt <sup>3)</sup>. G. Gore macht darauf aufmerksam, daß die Geschwindigkeit dieser Zersetzung abnimmt und daß sie als Endprodukte Salzsäure, Chlor- und unterchlorige Säure liefere <sup>4)</sup>, im ungefähren Verhältnisse von 6 Mol. der ersteren zu je 1 Mol. der letzten beiden Säuren. Dann aber entstehe Wasserstoffsuperoxid, so daß schließlich eine besondere Verbindung  $2\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Lösung vorhanden sei. E. Klimenko und G. Petatoros finden, daß Salzsäure und Metall, namentlich Alkalimetallchloride, die Zersetzung des Chlormwassers durch das Sonnenlicht verzögern, während Verdünnung sie befördert <sup>5)</sup>. Pedler will im zerstreuten Sonnenlichte die Zersetzung  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{HClO}$ , im directen dagegen den Umsatz  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{O}$  beobachtet haben <sup>6)</sup>. Nach ihm ist verdünntes Chlormwasser sonnenbeständiger als concentrirtes. Lange Belichtung im zerstreuten Tageslichte soll auch die Reaction  $4\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 7\text{HCl} + \text{HClO}_2 + \text{O}_2$  ermöglichen. Auch E. Klimenko nimmt an, daß die erste Einwirkung des Chlors auf Wasser im Sonnenlichte nach der Gleichung  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$  verläuft, hält aber dann den weiteren Umsatz  $3\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$  für

1) Chem. Znd. 20. 1897 S. 112.

2) Chem. Centralblatt 1897<sup>1</sup> S. 873.

3) Lieb. Ann. 231. 1885 S. 137, 144.

4) Chem. News 60. 1889 p. 271.

5) Chem. Centralbl. 1890<sup>1</sup> S. 570.

6) Ebenbas. 1892<sup>1</sup> S. 425.

wahrscheinlich, so daß also zersetztes Chlormasser Chlorsäure enthalten müßte <sup>1)</sup>. War das Chlormasser von Anfang an salzsäurehaltig, so finden vielleicht die Reactionen  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$  und  $\text{HClO} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  statt, so daß der Chlorgehalt der Lösung unverändert bleibt. Dasselbe gilt auch für die Gegenwart von Chloriden:  $3\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_3 + \text{KCl} = \text{HCl} + \text{KClO}_3$  und  $\text{HCl} + \text{HClO} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Dabei wirken Chloride mit zunehmendem Atomgewicht ihres Metalls in abnehmender Stärke conservirend auf den Chlorgehalt des Chlormassers. Daß der Umsatz  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$  wirklich stattfindet, hat A. A. Jakowkin nachgewiesen, indem er die Unterchlorige Säure durch einen Kohlensäure- oder Luftstrom aus dem erwärmten Chlormasser in kaltes Wasser übertrieb <sup>2)</sup>. Insofern man das Chlor als Hydrat im Chlormasser vorfindet, kann diese Reaction als Hydrolyse aufgefaßt werden, welche bei Gegenwart von Alkalichloriden zurückgedrängt wird. Ebenso müssen elektrolytisch dissociirte Säuren der photochemischen Reaction hinderlich sein, dagegen solche Stoffe sie befördern, die Salzsäure binden. — Ein krystallisirtes Chlorhydrat wollen Cournaud und P. Guigues erhalten haben, als sie in eine gut gekühlte Lösung von unterchloriger Säure tropfenweise Salzsäure zulaufen ließen <sup>3)</sup>; es sollen erst vereinzelte Krystalle auftreten, bald aber solche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Der Zerfall des Chlorhydrats in wässriger Lösung soll übrigens nach Jakowkin schon bei 0° eintreten, jedoch in der Wärme zunehmen. — Die Löslichkeit von Chlor in Kochsalzlösungen ist durch C. A. Rohn und F. D'Brien ermittelt worden <sup>4)</sup>. Eine gesättigte Kochsalzlösung nimmt bei 14·5° 0·3607 und bei 82° 0·586 Vol. Chlor (0·750 mm) auf. Führt man lange Zeit über den Sättigungspunkt hinaus Chlor zu, so beginnt (nach etwa 2 St.) erneute Auflösung; aber die Flüssigkeit enthält jetzt freie Salzsäure.

Das Atomgewicht des Chlors berechnet A. Deduc auf Grund des Werths von Stas und seiner (oben S. 268 erwähnten) Dichtebestimmung zu 35·470 für O = 16 (woraus

1) Berl. Ber. 28. 1895 S. 2558.

2) Ebendas. 30. 1897 S. 518. — Ztschr. f. physik. Chemie 29. 1899 S. 613.

3) Chem. Centralbl. 1891<sup>1</sup> S. 694.

4) Ebendas. 1899<sup>1</sup> S. 405.



Cl = 35.202 für H = 1 folgen würde). F. W. Clarke führt in seiner Atomgewichtstabelle sowohl 1899 wie 1900 den Werth Cl = 35.18 für H = 1 an <sup>1)</sup>. — Chlor als Desinfectionsmittel bietet nach G. C. Clayton den Vortheil, Eiweiß nicht zu coaguliren, wodurch unmöglich wird, daß gerinnendes Eiweiß lebende Mikroorganismen einschließt und so der Einwirkung des Desinfectionsmittels entzieht <sup>2)</sup>. Nach T. Bokorny werden Algen und Infusorien durch Chlornasser mit 1 : 100000 Chlor bei 24 stündiger und bei der Concentration 1 : 10000 nach einständiger Einwirkung abgetödtet.

Ueber die Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff wollen wir im nächsten Jahrgange berichten.

### Bor.

Vorkommen von Borverbindungen in der Natur. Gewinnung und Verarbeitung derselben. Ueber das Auftreten von Borverbindungen in den Pflanzen hatten schon früher Baumert, Soltsien, Crampton u. A. hingewiesen (vergl. Jahrb. 25. 1889 S. 267). E. Becchi hat 1879 in solchen Pflanzen Bor aufgefunden, die auf borhaltigem Boden gewachsen waren, und E. Potter glaubt, daß sie auch auf borsäurearmem Erdbreich das Bor in sich anreichern <sup>3)</sup>. So erwiesen sich z. B. Früchte der Obstbäume unter solchen Verhältnissen ziemlich borsäurereich. Die Widerstandsfähigkeit verschiedener Pflanzen gegen Borsäure ist sehr verschieden, doch rufen merkliche Mengen leicht Krankheiten hervor. Das letztere bestätigt auch A. Gassend, der aber findet, daß die Vertheilung der Borsäure auf alle Theile der Pflanzen gleichmäßig erfolge, und H. Fay glaubt, eine ganz allgemeine Verbreitung der Borsäure annehmen zu müssen, da sich fast überall Bor in den Pflanzen nachweisen läßt <sup>4)</sup>. Mit der Pflanzentrost würde dann Bor auch in den Magen der Thiere und

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1900. S. 463.

2) Chem. Centralbl. 1896<sup>2</sup> S. 253. — Ztschr. f. angew. Chemie 1897 S. 365.

3) Bull. Soc. Chim. [3] 3. 1890 p. 122. — Chem. Centralblatt 1890<sup>2</sup> S. 316.

4) Ebenbas. 1892<sup>1</sup> S. 35. — Bull. Soc. Chim. [3]. 15. 1896 p. 33.

Menschen gelangen, scheint jedoch hier nicht assimiliert, sondern wieder abgeführt zu werden.

Das Bor findet sich in der Natur stets in Form der Borsäure oder borsäuren Salze. Was die Entstehung der Borsäure anlangt, so hat nach Bauer ganz besonders die Theorie von Bechi große Wahrscheinlichkeit (vergl. Jahrb. 25. 1889 S. 267)<sup>1)</sup>. Sie gilt für die Verhältnisse Toskanas. Der Boden ist dort ganz mit Schwefel und Sulfiden durchsetzt und zeigt massenhafte Wasserdampfausströmungen. Durch Wasser und Luft wird der Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt, die auf den dort auftretenden, Borverbindungen führenden Serpentin zerlegend einwirkt, auch Borate zersetzt und aus Carbonaten oder Chloriden Kohlen- und Salzsäure frei macht. Kohlensäurehaltiges Wasser zersetzt bei 300° den Serpentin ebenfalls. Die frei gemachte Borsäure wird dann von den Wasserdämpfen fortgerissen. Andererseits werden Sulfate und Schwefelsäure durch organische (stickstoffhaltige) Stoffe reducirt, wobei Sulfide, Schwefelwasserstoff, Schwefelammon und — unter Mitwirkung der Salzsäure — Chlorammon entstehen können. Thatsächlich ist der Fumarolendampf schwefelwasserstoff- und salmiathaltig. Doch ist der Gehalt an  $H_2S$  so gering, daß an Zerlegung von Borsulfid durch Wasser kaum zu denken ist, denn hierbei müßte  $H_2S$  in größeren Mengen entstehen. Nach Scheuer wurden 1890 im Ganzen 2513·3 t Borsäure aus Italien ausgeführt, davon 64·6 t nach Deutschland. Die rohe Borsäure wird einer Reinigung unterworfen, indem man sie zu einer in der Hitze 6 bis 8 grädigen Lösung durch Dampf überführt und diese längere Zeit mit frisch geglühter Knochenkohle erhitzt, worauf man klärt und abzieht. Die Arbeit geschieht in verbleiten Holzgefäßen; die Mutterlauge der auskrystallisirten Borsäure wird öfter wieder zum Lösen neuer roher Säure benutzt. Die bestraffinierte Borsäure ist 99 bis 99·5 procentig.

Von Borsäuremineralien sind zu nennen der Boronatrocalcit, der Pandernit, der Staßfurtit, der Borax u. s. w. Ueber die Verarbeitung des chilenischen Boronatrocalcits oder Borkalks, über californischen Rohborax und anderes ist bereits berichtet worden (Jahrb. 25. 1889 S. 267, 272). In Deutsch-

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1891 S. 627. — 1892 S. 241.

findet namentlich aus dem Staßfurter Boracit oder Staßfurtit  $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$  Borsäure und Borax dargestellt; man zersetzt den Boracit mit Schwefelsäure und erhält als Nebenproduct Bittersalz. Ueber das Vorkommen von Saline Valley (Inyo County) in Californien berichtet E. F. Flemming<sup>1)</sup>. Hoher Borax bedeckt dort den Boden in 15 bis 46 cm starker Schicht. Er sieht graugelb aus und ist mit Sand, Glaubersalz, Soda und Kochsalz vermischt, so daß sein Boraxgehalt zwischen 10 und 90% schwankt. Etwa 1.2 m unter dem Borax findet sich eine Boraxlösung, die ebenfalls zur Boraxgewinnung dient. Dieselbe wird fortgesetzt nach oben gesaugt und verdunstet hier, so daß die Boraxschicht, wo sie zum Theil oder ganz entfernt wurde, allmählich nachwächst. Das reichste Vorkommen bilden die „Tinkallager“, mitunter 60 cm mächtige Lager von 95 procentigem Borax.

Die Verwendung von Borax und Borsäure ist eine sehr vielseitige. Sie werden in großen Mengen zur Herstellung von Emailen namentlich für Metallblech, dann zu Glasuren auf Steingut und Fayence, wie neuerdings auch in der Glasfabrikation benutzt. Sie bilden Bestandtheile der Glas- und Porzellanfarben. In der Weißwaarenappretur und bei Herstellung von Glanzstärken wird Borax gebraucht. Borsäure dient zur Präparirung der Dochte für Stearinkerzen und als Conservirungs- wie als antiseptisches Mittel, also zu medicinischen Zwecken. Der Goldfirnis für Metalle besteht aus Borsäure, Pikrinsäure und Schellack; bei der Bereitung von Guignets Grün wird Borsäure gebraucht. In der Gerberei kommt Borsäure zur Anwendung, und Manganobarat dient zur Firnisbereitung. Borax vertritt in der Zeugdruckerei häufig den Kuhth und ist zum Fixiren von Thonerde und Eisenoxyd vorgeschlagen worden. Eine mit Borax und Casein hergestellte Klebflüssigkeit ist ein guter Ersatz für das arabische Gummi. Angeblich löst Boraxlösung auch Harze bis zu einem gewissen Grade auf, so z. B. Kautschuk; Boraxkautschuklösungen mit 3.5 bis 4.5% Kautschuk sollen vielfach verwendet werden, besonders zum Wasserdichtmachen von Zeugen<sup>2)</sup>. — Bezüglich der antiseptischen und con-

1) Chem. News 63. 1891 p. 74.

2) Scient. Am. 62. 1890 p. 122.

fervirenden Einwirkung ist zu bemerken, daß den Lieferanten von Conserven für die Marine die Benutzung von Borax oder Borsäure untersagt ist, da die Conserven hierdurch gesundheitschädlich werden sollen<sup>1)</sup>. Es wurde gewöhnlich ein Gemisch aus gleichen Theilen Borax und unreiner Soda angewendet, welsch letztere wohl die Hauptschuld an den Nachtheilen dieser Conservierungsmethode trägt. Rideal und Foulerton haben Borsäure im Verhältniß 1 : 3000 für ein gutes Conservierungsmittel der Milch (auf 24 St. wirksam) erklärt, ohne daß hierdurch die Verdaulichkeit der Milch geschädigt würden<sup>2)</sup>. D. Sehner hält allerdings die gegentheilige Ansicht für richtig, und so sind die Akten über diese Frage offenbar noch nicht geschlossen. Ueber Verwendbarkeit von Borax und über die antiseptische Wirkung von Borax und Borsäure ist schon früher ausführlicher berichtet worden (Jahrb. 25. 1889 S. 281, 284).

**Bor.** Die Darstellung von unreinem amorphem Bor läßt sich nach H. C. C. Maish bequem in folgender Weise bewirken<sup>3)</sup>. Völlig wasserfreies gepulvertes Boraxglas wird auf den Boden eines Tiegels geschüttet, darüber eine Mischung aus 2 Thl. Boraxglaspulver mit 1 Thl. Magnesiumpulver gefüllt und endlich mit Boraxglaspulver überschichtet, bis der Tiegel gefüllt ist. Der Dedel wird mit feuchtem Thon aufgestittet und der Tiegel hierauf in einem gut ziehenden Holzkohlenofen stark erhitzt. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und pulvert den Inhalt aufs feinste. Das Pulver wird mit Wasser ausgekocht, der Rückstand in kalte verdünnte Salzsäure eingetragen und 4 bis 5 Stunden darin belassen. Der Rückstand wird endlich noch 2 Stunden lang mit concentrirter Salzsäure ausgezogen. Was sich nicht gelöst hat, wäscht man mit Wasser säurefrei und trocknet dann durch Auswaschen mit Alkohol und Aether. Das ist fast genau die von L. Gattermann angegebene Darstellungsweise (vergl. Jahrb. 25. 1889 S. 276). Etwas anders ist die technische Darstellungsmethode von amorphem Bor, die nach H. R. Warren durch die Erste Borcarbidd Batterien-Gesellschaft in Liverpool ausgeführt wird<sup>4)</sup>. Wasserfreies, feinstes

1) Chem. Centralbl. 1890<sup>1</sup> S. 414.

2) Chem. Ztg. 23. 1899 Rep. S. 176.

3) Chem. News 60. 1889 p. 313.

4) Ebenbas. 74. 1896 p. 64.

Bortrioxypulver wird mit Natriummagnesiumchlorid vermischt und hierauf das Ganze eingeschmolzen. Von Zeit zu Zeit fügt man Stücke von Natrium zu und rührt gehörig um. Es finden die beiden Reactionen  $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Mg}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgO} + \text{B}_2$  statt. Die Reaktionsmasse wird nach der Zerkleinerung in der üblichen Weise mit Wasser und Salzsäure ausgewaschen, der Rückstand getrocknet und dann in (nicht näher angeführter) besondrer Atmosphäre erhitzt, wodurch man ein „besonders actives“ Bor erhalten soll. Dieses Bor soll dann noch mit Kohlenstoff „imprägnirt“ werden, worauf es ungefähr wie Platinschwarz aussieht. Aus dem Bor-Kohlenstoffgemisch formt man Prismen für Chromsäureelemente, die ungleich wirksamer sein sollen, als solche aus Retortenkohle. — Ueber Darstellung und Eigenschaften des reinen amorphen Bors hat H. Moissan umfängliche und werthvolle Mittheilungen gemacht<sup>1)</sup>. Das reine amorphe Bor ist wegen seiner außerordentlichen Affinität zu Metalloiden wie Metallen bisher noch nicht gewonnen worden, also ebenso unbekannt wie das reine krystallisirte Bor (vergl. Jahrb. 25. 1889 S. 274). Gay Lussac und Thénard erhielten ein Präparat mit 44% Bor, das Kalium, Kupfer und Borsäure enthielt. Nach dem Verfahren von Deville und Wöhler kann man bis zu 72% Bor aufsteigen; aber Borsäure, Borstickstoff, Eisen und Natrium verunreinigen das Element. Amorphes Bor von Berzelius enthält nur 51% B, außerdem Borsäure, Borstickstoff, Kalium und Eisen. Die Elektrolyse von Borverbindungen giebt zwar reines Bor, aber in viel zu schlechtem Ertrage. Die Methode von Gattermann (Reduction von  $\text{B}_2\text{O}_3$  durch Mg) liefert ein Gemisch aus Bor und Bormagnesium ( $\text{Mg}_3\text{B}_2$  oder  $\text{Mg}_5\text{B}_2$ ). Letzteres Verfahren hat nun aber Moissan in zweckmäßiger Weise modificirt, so daß es zur Reindarstellung des amorphen Bors brauchbar geworden ist. Man mischt 3 Thl. chemisch reines Bortrioxid (frei von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) mit 1 Thl. feinstpulbrigem reinen Magnesium (frei von Fe und Si) und erhitzt im bedeckten Porzellantiegel auf lebhaftes Rothgluth. Nach 4 bis 5 Min. tritt lebhaftere Reaction ein und der Tiegel wird hell rothglühend. Man läßt noch 10 Min. im Feuer und bringt nun

1) Compt. Rend. 114. 1892. p. 319, 392, 617.

zur Abkühlung. Die Abänderung in der Methode besteht also darin, daß man mit viel weniger Magnesium arbeitet als zur vollen Reduction des  $B_2O_3$  nöthig wäre (3 Gwth.  $B_2O_3$  brauchen theoretisch etwas mehr als 3 Gwthl. Mg). Der Tiegelrüdstand ist außen schwarz, im Innern löcherig und kastanienbraun. Die ganze Masse ist von weißen Krystallen eines Magnesiumborats durchsetzt. Die braunen Theile werden ausgesucht und mit Wasser und verdünnter Salzsäure erschöpft, bis keine Borsäure mehr in Lösung geht, wobei jede Waschung ungefähr einen Tag lang dauert. Man kocht dann noch 6 mal unter gleichem Zeitaufwande mit reiner Salzsäure aus, wäscht mit Wasser, dann mit zehnprocentiger alkoholischer Kalilauge, wiederum mit Wasser und kocht hierauf im Platingefäß am Rückflußkühler zehn Stunden lang mit 50 procentiger Flußsäure. Es folgt eine letzte Reihe von Waschungen mit Wasser, worauf man erst auf porösen Thonplatten, dann im Vacuum über Phosphorpentoxyd trocknet. Das Vor ist 94 bis 95 procentig und wird durch Umschmelzen mit dem 50fachen Gewichte an Bortrioxyd nach Wiederholung der geschilderten Auswaschungen und Trocknungen 98·3 procentig. Die jetzt noch vorhandene Verunreinigung besteht aus Borstickstoff. Will man die Bildung dieser Verbindung vermeiden, so muß man von vorher in einem Tiegel arbeiten, der mit feinpulvriger Mischung aus Kohle und Titansäure ausgefüttert ist. Auch Arbeit im Strom von stickstofffreiem Wasserstoff führt zum Ziele, giebt aber sehr schlechten Ertrag. — Das reine amorphe Vor ist ein Pulver von hellkastanienbrauner Farbe, welches zwischen den Fingern abfährt. Sein specifisches Gewicht ist 2·45. Es ist unschmelzbar, wird aber im Wasserstoffstrome bei  $1500^{\circ}$  dichter. Die Electricität leitet das amorphe Vor schlecht. An der Luft entzündet es sich bei  $700^{\circ}$ , und in Sauerstoff verbrennt es mit blendend hellem Lichte, das arm an chemisch wirksamen Strahlen ist. Mit Schwefel verbindet es sich bei  $610^{\circ}$  unter starker Lichtentwicklung zu dem nicht feuchtigkeitsbeständigen  $B_2S_3$ . In Chlor fängt amorphes Vor bei  $410^{\circ}$  Feuer, wobei flüchtiges  $BCl_3$  entsteht. Das Vor vereinigt sich mit dem Stickstoff erst bei  $1230^{\circ}$ , mit dem Kohlenstoff erst im elektrischen Ofen, falls Wasserstoffatmosphäre vorhanden ist, mit Phosphor, Arsen, Antimon und Silicium überhaupt nicht, auch nicht mit dem Alkalimetallen, aber bei Rothgluth mit Magnesium, in hoher Temperatur mit Eisen

und Aluminium, dagegen leicht mit Silber und Platin. Schwefelsäure wird vom Bor bei  $250^{\circ}$  und Salpetersäure (oft unter Entzündung des Bors) schon in gewöhnlicher Temperatur reducirt, Phosphorsäure bei  $800^{\circ}$  unter Entwicklung von Phosphordämpfen. Rothglühendes Bor zerlegt Wasserdampf unter Bildung von Borsäure und Entwicklung von Wasserstoff. Kohlenoxyd wird durch Bor bei  $1200^{\circ}$  unter Abscheidung von Kohle, Siliciumdioxid bei hoher Gluth reducirt. Bor ist gegenüber Metalloxyden im allgemeinen ein besseres Reduktionsmittel als Kohle. Chamäleonlösung wird in der Wärme entfärbt, Eisenchlorid in Chlorür umgewandelt, Silbernitrat unter Silberabscheidung zerlegt. Wird Bor mit Thonerde im Chlorstrom erhitzt, so entsteht Borsäure, und Aluminiumchlorid entweicht, wie Duboin und Gautier gezeigt haben<sup>1)</sup>; hier würde also Bor das Verhalten des Kohlenstoffs, in jedem Falle aber eines sehr kräftigen Reduktionsmittels zeigen. Die specifische Wärme des Bors fanden H. Moissan und H. Gautier zwischen 0 und  $100^{\circ}$  zu  $0.3066$ <sup>2)</sup>. Die Atomwärme dann (für  $B = 11$ ) gleich  $3.3$ . Aber mit steigender Temperatur wachsen specifische und Atomwärme, und bei  $400^{\circ}$  ist letztere ungefähr  $6.4$ . — Einige Beweise für die Fünfwerthigkeit des Bors erbringt E. Frankland an der Hand organischer Borverbindungen, die er zum Theil schon 1876 beschrieben hatte<sup>3)</sup>; vergl. jedoch Jahrb. 25. 1889 S. 277.

Das Atomgewicht des Bors ist mehrfach bestimmt worden. W. Ramsay und E. Arton gingen von der Bestimmung des Wassergehalts im Borax aus<sup>4)</sup>. Es wurde dann der entwässerte Borax mit Salzsäure und Methyloalkohol erhitzt, bis das Destillat borsäurefrei war, und der Rückstand eingedampft, wobei Kochsalz hinterbleibt; dieses wurde direct gewogen. Endlich wurde diese Umwandlung auch nochmals unter besonderen Vorsichtsmaßregeln (in Kaliglas) ausgeführt, jedoch die Kochsalzlösung nicht eingedampft, sondern ihr Gehalt an NaCl durch Chlorbestimmung ermittelt. Bei der Berechnung wurden die Atomgewichte  $H = 1.008$ ,  $O = 16$ ,  $Na = 23.05$ ,  $Cl = 35.45$

1) Compt. Rend. 129. 1899 p. 217.

2) Ann. Chim. Phys. (7.) 7. 1896 p. 568.

3) Compt. Rend. 127. 1898. p. 798.

4) Chem. News 66. 1892 p. 92.

und Ag = 107.92 zu Grunde gelegt und in den drei Versuchsreihen die Mittelwerthe für Vor zu 10.921, 10.952 und 10.966  $\pm$  0.005, 11.052  $\pm$  0.01 gefunden. Die Verfasser halten B = 10.966 für richtig. — E. Rimbach hat den Natrongehalt von Borax durch Titration mit einer Säure von bestimmtem Gehalte ermittelt<sup>1)</sup>. Er erhielt hieraus für O = 16, H = 1.0032, Na = 23.0575, Cl = 35.4529 und Ag = 107.9376 den Werth B = 10.945  $\pm$  0.003. Zu der Arbeitsweise selbst ist zu bemerken, daß ein Gemisch von Borsäure und Kochsalz, wie es bei genauer Neutralisation von Borax mit Salzsäure entsteht, gegen Methylorange indifferent ist, während der erste Tropfen Salzsäure darüber hinaus sofort den Indicator färbt. Hierauf begründet Rimbach, wie hier sogleich eingeschaltet sei, eine Methode, den Borax zur Urtiterbestimmung in der Alkalimetrie zu verwenden<sup>2)</sup>. Reinste Borsäure wird geschmolzen, dann einmal aus Salzsäure und dreimal aus Wasser umkrystallisirt, worauf sie beim Abdampfen mit Flußsäure keinen Rückstand mehr hinterlassen darf. Reines doppeltkohlensaures Natrium wird in Wasser gelöst, mit Alkohol ausgefällt und durch gelindes Glühen in calc. Soda übergeführt. Aequivalente Mengen dieser Soda und Borsäure werden in Wasser zusammengebracht und dreimal umkrystallisirt; die Mutterlaugen beseitigt man jedesmal. Schließlich wird der Borax (vor Staub geschützt) in Luft getrocknet. Von Zeit zu Zeit wägt man und rührt dann stets den Borax sorgfältig um. Bei 20 g tritt nach etwa 8 Tagen Gewichtskonstanz ein. Dieser chemisch reine Borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$  wird dann in angeführter Weise zur Urtiterbestimmung verwendet; 1 g desselben entspricht 5.2391 cem Normalhalzsäure oder 1 l Normalhalzsäure neutralisirt 190.872 g Borax. Uebrigens hatte L. Salzer bereits 1856/57 eine  $\frac{1}{5}$  normale Boraxlösung in gleichem Sinne zur Verwendung empfohlen. — Ebenfalls wie Ramsay und Arton suchte F. P. Armitage das Atomgewicht des Bors zu ermitteln, also durch Entwässerung von Borax; er fand dabei für O = 16, B = 10.959, während ihm die Rimbach'sche Methode die Zahl 10.928 ergab<sup>3)</sup>. R. Leonard glaubt aber, aus der Entwässerung von Borax dürfe man

1) Berl. Ber. 26. 1893 S. 164.

2) Ebendas. S. 171, 430.

3) Chem. Centralbl. 1898<sup>1</sup> S. 657.



überhaupt das Atomgewicht des Vors nicht ableiten, und zwar wegen der Dissociationsspannung aller wasserhaltigen Salze<sup>1)</sup>. Auch ist er der Ansicht, daß mindestens beim Glühen des Borax Verflüchtigung stattfindet, eine Ansicht, die schon früher S. Waldbott ausgesprochen hatte<sup>2)</sup>. Während aber Letzterer eine Flüchtigkeit von Borax schlechtweg beobachtet haben will, die bei 1410° sich auf fast 50% des wasserfreien Salzes erstrecken soll, glaubt Leonard gleichzeitig eine Zerseßlichkeit constatirt zu haben. Gleichgültig wer von Beiden recht hat, eine Atomgewichtsbestimmung bei der geglühten Borax eine Rolle spielt, wird offenbar mit Mißtrauen betrachtet werden müssen. Von ganz anderen Rohmaterialien ging daher F. Gautier bei seiner Bestimmung des Atomgewichts von Bor aus<sup>3)</sup>. Er verwendete Bor-sulfid, Borcarbid, Borbromid und Borchlorid, dargestellt aus reinem amorphem Bor, das nach dem schon beschriebenen Verfahren von Moissan gewonnen worden war. Seine Berechnungen sind mit den Werthen der Commissions-Atomgewichtstafel (Jahrb. 35. 1899 S. 230) ausgeführt, und Gautier hält besonders die bei der Analyse von Chlorid und Bromid erhaltenen Werthe für richtig. Hieraus ergibt sich als Mittel  $B = 11.016$ . — Bekanntlich ist in der soeben angeführten Tafel  $B = 11$  eingestellt. F. W. Rüster (Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, 2. Aufl. 1900) giebt für  $O = 16$ ,  $H = 1.0076$  ebenfalls  $B = 11.00$  und F. W. Clarke für  $H = 1$  und  $O = 15.88$  die Zahl  $B = 10.90$  an<sup>4)</sup>.

**Borwasserstoff. Halogenverbindungen des Vors.** Nach Jones entsteht Borwasserstoff, wenn man Vormagnesium mit Salzsäure zersetzt. P. Sabatier hat diese Angabe nachgeprüft und gefunden, daß hierbei hauptsächlich Wasserstoff mit sehr geringem Gehalte von Borwasserstoff entwickelt wird<sup>5)</sup>. Letzterer verleiht dem Wasserstoff einen sehr unangenehmen Geruch, zersetzt sich unter Abscheidung von Bor beim Erhitzen des Gemisches auf Rothgluth und färbt die Wasserstoffflamme grün.

1) Chem. News 77. 1898 p. 104.

2) Chem. Centralbl. 1894<sup>2</sup> S. 268.

3) Ann. Chim. Phys. [7] 18. 1899 p. 352.

4) Chem. News 81. 1900 p. 161.

5) Compt. Rend. 112. 1891 p. 865.

Borchlorid wird nach Maisch bequem mit Hilfe des nach seiner Methode dargestellten unreinen amorphen Bors erhalten (vergl. S. 275), indem man dasselbe in eine schwer schmelzbare Glasröhre in loderer, nicht zu hoher Schicht einfüllt, Wasserstoff einleitet und durch mäßiges Erhitzen die letzten Spuren von Wasser austreibt, dann (nach dem Erkalten) den Wasserstoff durch trockene Luft verdrängt und hierauf einen langsamen, aber stetigen Chlorstrom durch die Röhre streichen läßt. Ist sie ganz mit Chlor erfüllt, so beginnt man zu erhitzen und fängt die entweichenden Dämpfe in einer durch eine Kältemischung gekühlten Vorlage (Peligot'sche Röhre) auf. Borchlorid, welches Chlor gelöst enthält, verdichtet sich. Man füllt es in eine Quecksilber enthaltende Röhre um, schmilzt diese zu und schüttelt nun oft und so lange bis die Flüssigkeit farblos geworden ist (nach etwa 2 Tagen). Nunmehr öffnet man die Röhre und destillirt bei sehr gelinder Wärme in das (in einer Kältemischung stehende) Aufbewahrungsröhr über. — A. Besson hat die Wechselwirkung zwischen den Halogenverbindungen des Bors und Phosphorwasserstoff untersucht <sup>1)</sup>. Aus gasförmigen Phosphorwasserstoff und Borfluorid entsteht schon bei  $-50^{\circ}$  die feste weiße Verbindung  $2BF_3 + PH_3$ , welche durch Wasser unter Entwicklung von  $PH_3$  zersetzt wird. Das Borchlorid giebt noch unter  $+20^{\circ}$  den festen weißen Körper  $BCl_3, PH_3$ , der durch Ammoniak schon in der Kälte in  $2BCl_3, 9NH_3$  umgewandelt wird. Borbromid giebt bei gewöhnlicher Temperatur die selbstentzündliche Verbindung  $BBr_3, PH_3$ , die unter Umständen kleine durchscheinende Krystalle bildet. Bei  $300^{\circ}$  zerfällt sie unter Hinterlassung von braunem Borphosphid BP, und mit Wasser entwickelt sie selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. — Das Borjodid wird nach G. Moissan ähnlich dargestellt, wie das Borchlorid <sup>2)</sup>. Völlig trocknes amorphes Bor wird im Strome von Jodwasserstoff bis zur Temperatur der Erweichung von Kaliglas erhitzt. Es destillirt jodhaltiges Borjodid  $BJ_3$  über, welches purpurrothe Krystallblätter in der gekühlten Vorlage bildet. Diese löst man in Schwefelkohlenstoff und schüttelt mit Quecksilber aus, bis die Lösung farblos geworden ist. Beim Verdunsten der farblosen

1) Compt. Rend. 110. 1890 p. 80, 516. — 113. 1891 p. 78.

2) Ebendaf. 112. 1891 p. 717. — 114. 1892 p. 622.

Lösung krystallisirt das Trijodid in farblos durchsichtigen, perlmutterartig glänzenden Blättern aus, die außerordentlich lichtempfindlich und äußerst hygroskopisch sind. Der Schmelzpunkt von  $\text{BJ}_3$  liegt bei  $43^\circ$  und der Siedepunkt bei  $210^\circ$ . In Rothgluth entzündet es sich in Luft. Flüssiges Jodid besitzt bei  $50^\circ$   $D = 3.3$ . Mit Wasser zerfällt die Verbindung nach der Gleichung  $\text{BJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HJ}$ ; auch mit Alkohol tritt es in chemischen Umsatz ein:  $\text{BJ}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Zu beachten ist, daß reines Bor von Jod oder Jodwasserstoff bei  $1200^\circ$  noch nicht angegriffen wird, das unreine seines Eisens- und Natriumgehalts wegen sehr leicht. Dagegen setzen sich Borchlorid und Borbromid mit Jodwasserstoff um. Allerdings können dabei auch Zwischenstufen wie  $\text{BBr}_2\text{J}$  und  $\text{BBrJ}_2$  entstehen, was A. Besson nachgewiesen hat<sup>1)</sup>; doch resultirt schließlich reines Borjodid. A. Besson hat auch die Einwirkung von Ammoniak auf Bromid und Jodid des Bors untersucht und dabei folgendes gefunden<sup>2)</sup>. Borbromid verbindet sich mit trockenem Ammoniak unter starker Wärmeentwicklung, so daß, wenn man die Reaction nicht mäßigt, Borstickstoff hinterbleibt. Arbeitet man mit Lösung von  $\text{BBr}_3$  in trockenem Kohlenstofftetrachlorid bei  $0^\circ$ , so hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung (Luftstrom von  $50$  bis  $60^\circ$ ) die Verbindung  $\text{BBr}_3 + 4\text{NH}_3$ . Gegen  $150^\circ$  zerfällt dieselbe in Ammoniumbromid und Borstickstoff. Wasser und Alkalien zerlegen die Verbindung. Borjodid liefert in ähnlicher Weise den Körper  $\text{BJ}_3 + 5\text{NH}_3$ , der gleichfalls amorph und weiß, im Picht in der Wärme und durch Wasser leicht zerleglich ist. Beide Verbindungen absorbiren noch Ammoniak, aber nur mechanisch.

Salze der Borfluorwasserstoffsäure  $\text{HBF}_4$  haben F. Stolba und E. Montemartini hergestellt und untersucht<sup>3)</sup>. Ersterer löste soviel Borsäure in Flußsäure auf, als möglich war, machte dann ammoniakalisch und kochte. Hierbei sich ausscheidende (der Flußsäure entstammende) Kieselsäure wurde heiß abfiltrirt. Das Filtrat schied Fluorborammon aus, das sich durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser reinigen ließ. Es besaß  $D = 1.851$  bis  $17.5^\circ$ , war in 4 Thln. Wasser

1) Compt. Rend. 112. 1891 p. 1001.

2) Ebenbas. 114. 1892 p. 542.

3) Chem. Centralbl. 1890<sup>1</sup> S. 211. — 1894<sup>1</sup> S. 1047.

von 160° und etwas mehr als 1 Thl. Wasser beim Kochen löslich, auch in Weingeist; letztere Lösung verbrannte ohne Grünfärbung der Flamme. Das Ammonbonfluorid verdampfte beim Glühen ohne Rückstand und zeigte nur schwach antiseptische und schwach giftige Eigenschaften. In ganz ähnlicher Weise verfuhr Montemartini, nur neutralisirte er die Borflußsäure mit Potasche, worauf das Borfluorkalium sich als Gallerte ausschied. Nach dem Abfiltriren, Auspressen und Trocknen bei 100° war die Substanz in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Verdunstet man eine Lösung des Borfluorkaliums sehr langsam, so kann man auch kleine, aber wohl ausgebildete Kryställchen von  $\text{KBF}_4$  erhalten.

**Borsulfid.** Wird amorphes Bor im Strome von trockenem Schwefelwasserstoff bis zur Rothgluth erhitzt, so entsteht nach P. Sabatier ein Rauch von Borsulfid  $\text{B}_2\text{S}_3$ , der sich an den kälteren Theilen der Röhre zu einem weißen krystallinischen Pulver, mitunter auch in Form von Krystallnadeln verdichtet<sup>1)</sup>. Allerdings wird niemals alles Bor in Sulfid umgewandelt. Durch Wasser wird das Schwefelbor nach der Gleichung  $\text{B}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$  zersetzt. H. Moissan führt als Darstellungsmethoden für Borsulfid die folgenden an: (1) Borejodid wird mit Schwefel verschmolzen, worauf man über 440° erhitzt, um Jod und freien Schwefel zu verflüchtigen. Das Sulfid hält kleine Mengen von Schwefel zurück. (2) Reines amorphes Bor wird bei 610° im Schwefeldampf verbrannt. Das Sulfid wird von geschmolzenem freien Schwefel überzogen. (3) Bor wird im Schwefeldampfstrom auf 1200° erhitzt. Das Produkt enthält etwas Pentasulfid  $\text{B}_2\text{S}_5$ . (4) Bor wird im Schwefelwasserstoffstrom auf Rothgluth erhitzt. In der Vorlage verdichtet sich reines  $\text{B}_2\text{S}_3$ . (5) Bor wird im Schwefelkohlenstoffdampf auf helle Rothgluth gebracht. Bortrisulfid entweicht und Kohle bleibt zurück. (6) Bor wird mit Schwefelantimon verschmolzen. Es entsteht Antimon und geschmolzenes Schwefelbor, welches etwas freien Schwefel enthält. — Das destillirte Bortrisulfid bildet feine weiße Nadeln von großer Zerseßlichkeit. Bei 310° wird es teigig und dann erst flüssig. Die Dichte ist zu annähernd 1.55 bestimmt worden. Nur im Phosphortrichlorid ist das Schwefelbor etwas löslich, und es scheidet sich aus dieser bei 100° gesättigten Lösung beim

1) Compt. Rend. 112. 1891 p. 862.

Erkalten in farblosen feinen Nadeln ab. Im Chlorgas verbrennt es; Brom wirkt erst in der Wärme und Jod überhaupt nicht ein. Auch in Sauerstoff verbrennt es beim Erhitzen. Mit Alkohol entwickelt  $B_2S_3$  Schwefelwasserstoff und von Chlornasserstoff wird es bei  $400^\circ$  zerlegt. — Verschmilzt man  $B_2S_3$  mit Schwefel, so löst es sich im flüssigen Schwefel auf und geht hierbei theilweise in Borpentasulfid  $B_2S_5$  über. Besser erhält man dasselbe, wenn man eine Lösung von Borjodid in wenig Schwefelkohlenstoff mit einem Ueberschusse einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff versetzt und die Mischung im zugeschnmolzenen Rohre 24 Stunden lang auf  $60^\circ$  erhitzt. Beim Erkalten tritt krystallinische Ausscheidung ein, die nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit  $CS_2$  ein krystallinisches weißes, nach dem Trocknen rosenrothes Pulver von  $B_2S_5$  bildet. Dasselbe schmilzt bei  $390^\circ$  und wird hierbei nicht erst teigig wie  $B_2S_3$ . Mit Wasser zerlegt es sich augenblicklich:  $B_2S_5 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 3H_2S + S_2$ . Ebenso wird es durch Alkohol unter Schwefelabscheidung zerlegt. Erhitzt man es im Vacuum auf  $390^\circ$ , so entweicht Schwefel, und Trisulfid bleibt zurück. Die Dichte des — allerdings wohl nicht ganz reinen — Pentasulfids ist 1.85. Von Quecksilber wird Trisulfid nicht angegriffen, Pentasulfid dagegen unter Bildung von Schwefelquecksilber in Trisulfid übergeführt.

**Borsäure und Borate.** Die Borsäure ist nach Bauer <sup>2)</sup> schwächer als Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff in ihrer chemischen Wirkung. Es ist möglich, daß das Bor in ihr durch Zutritt negativer Radicale oder Elemente einen positiven Charakter erhält und die ganze borhaltige Atomgruppe dann die Rolle eines basischen Oxyds übernimmt. Dies beweisen die Borylverbindungen. Unter Boryl versteht man das Radical  $(BO)^I$ , das wir in der Fluorborsäure, im Bororychlorid, in der Borphosphorsäure, im Borweinsein u. s. w. antreffen. Schmilzt man z. B. saures Kaliumsulfat bei mäßiger Hitze mit Borsäure zusammen, so entsteht die Verbindung  $SO_2OKO(BO)$ , ein Analogon zum Brechweinsein, in dem der eine Säurewasserstoff der Weinsäure ebenfalls durch Kalium, der andere aber durch Antimonyl  $(SbO)^I$  ersetzt ist. — Die Orthoborsäure hat eine große

1) Compt. Rend. 115. 1893 p. 203, 271.

2) Ztschr. f. angew. Chemie 1891 S. 267.

Neigung in Polyborssäuren  $xH_3BO_3 - yH_2O$  überzugehen, die leichter Salze liefern als sie selbst (Borax, Salz der Pyroborsäure:  $4H_3BO_3 - 5H_2O$ ). Auch muß man die mit Krystallwasser krystallisirenden Borate in Wahrheit als saure Pyroborate auffassen, z. B. den bei  $200^\circ$  entstehenden Borax  $Na_2B_4O_7 + H_2O$  als  $Na_2H_2B_4O_8 = 2NaHB_2O_4$ , d. h. als einfach saures Salz der Pyroborsäure  $2H_3BO_3 - 2H_2O = H_2B_2O_4$ . — Physikalische Untersuchungen, namentlich die Bestimmung der Gefrierpunktsniedrigung, welche L. Kahlenberg und D. Schreiner ausgeführt haben <sup>1)</sup>, führten zur Bestätigung der schon lange angenommenen Meinung, daß in wässriger Lösung nur die Orthoborsäure  $H_3BO_3$  beständig sei. Ferner zeigte eine wässrige Lösung von krystallisiertem Borax das Verhalten einer Mischung aus äquivalenten Mengen Borsäure und Natron. In concentrirten Boraxlösungen waren Anionen Na und Kationen mit  $B_2$  vorhanden. Beim Verdünnen trat hydrolytische Spaltung ein, so daß in verdünnten Lösungen sich Ionen mit  $B_1$  und kaum dissociirte Borsäure nachweisen ließen. — F. N. Warren macht auf eine eigenthümliche Darstellungsweise von Borax aufmerksam <sup>2)</sup>. Wirft man nämlich auf geschmolzenes Kochsalz Borsäure, so bildet sich alsbald an der Oberfläche eine glasige Masse, die aus Borax und Borsäure besteht, aber kochsalzfrei ist; leitet man gleichzeitig Wasserdampf ein, so nimmt der Vorgehalt zu. Es findet also offenbar die Reaction  $2NaCl + 4H_3BO_3 = Na_2B_4O_7 + 5H_2O + 2HCl$  statt, und die sonst so schwache Borsäure treibt hier die Salzsäure aus. Die Reaction führt aber nie zur Bildung von reinem Borax, vielmehr bleibt ihm Borsäure zugemischt. — Natriumorthoborate besitzen je nach ihrer Herstellungsweise, wie L. Barthe neuerdings nachgewiesen hat, sehr wechselnde Zusammensetzung und haben sämmtlich als Antiseptika vor dem Borax keinen Vorzug <sup>3)</sup>. — Die Borate von Lithium, Cäsium und Rubidium hat A. Reischle hergestellt; er beschreibt die Verbindungen  $LiH_2BO_3 + 7H_2O$ ,  $LiBO_2$ ,  $Rb_2B_4O_7 + 6H_2O$  und  $CsB_3O_5$  <sup>4)</sup>. — Künstlichen Boracit  $2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$  erhielt A. de Gramont, als er 1 Gwthl.

1) Ztschr. f. physik. Chemie 20. 1896 S. 547.

2) Chem. News 62. 1890 p. 181.

3) Chem. Centralbl. 1895<sup>1</sup> S. 770.

4) Ztschrft. f. anorg. Chemie 4. 1893 S. 166.

Natriumborat mit 2 Gwthln. Magnesiumchlorid und 5 ccm Wasser im zugeschmolzenen Röhre 2 Tage lang auf 275 bis 280° erhitzt hatte, als weißes krystallinisches Pulver mit  $D = 2.89$  <sup>1)</sup>. G. L. Chatelier bestreitet die Richtigkeit sehr vieler Angaben über die Zusammensetzung der Borate, denn es seien unzweifelhaft oft bloße Mischungen für einheitliche Verbindungen gehalten worden <sup>2)</sup>. Er stellt Magnesium-, Calcium- und Zinkborate her und kommt im Gegensatz zu Ditté u. A. (vergl. Jahrb. 25. 1889 S. 282) zu dem Schlusse, daß bisher nur die Existenz der Borate bewiesen sei, die auf 1 Mol  $B_2O_3$  1,  $1\frac{1}{2}$ , 2 oder 3 Mol. Metalloxyd MO enthalten.

Ueberborate und Fluorüberborate. Durch P. Melikoff und L. Pissarjewsky ist der Satz aufgestellt worden, daß die höheren Sauerstoffverbindungen der Elemente, welche zu einer Gruppe des periodischen Systems gehören, mit Metallhyperoxyden Verbindungen eingehen, deren Beständigkeit mit Abnahme des Atomgewichts ebenfalls abnimmt <sup>3)</sup>. Zur Bestätigung dessen haben sie Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge auf Borax einwirken lassen und dabei eine Lösung erhalten, aus der man unbeständige Verbindungen erhalten kann, welche leicht Sauerstoff abgeben. Dies geschieht z. B. beim Auflösen in Wasser, und hierbei scheidet sich das verhältnißmäßig schwer lösliche Natriumhyperborat  $NaBO_3 + 4H_2O$  aus, das sich auf andere Weise auch in großen durchsichtigen Prismen gewinnen läßt. Es liegt hier eine Ueberborssäure  $HBO_3$  oder  $H - O - B < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} >$  zu Grunde. Das überborsaure Natrium ist in Luft

und in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur beständig; 100 g Wasser lösen nur 1.17 g des Salzes. Aber beim Erwärmen zerfällt es sich. Chlorbarium und Chlorcalcium fallen aus der Lösung die entsprechenden überborfauren Salze. Das Bariumhyperborat  $Ba(BO_3)_2 + 7H_2O$  ist weiß, schwer löslich und schon in gewöhnlicher Temperatur langsam zerfällend, während das Calciumsalz viel unbeständiger ist. Das Ammoniumhyperborat besitzt die Zusammensetzung  $2NH_4BO_3 + H_2O$ , bildet weiße blättrige Krystalle und ist beständig, jedoch

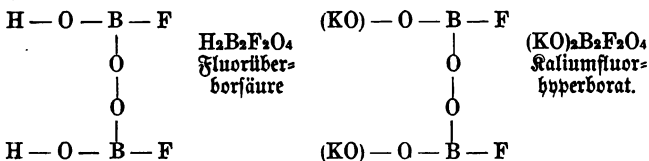
1) Compt. Rend. 111. 1890 p. 43.

2) Ebenbas. 113. 1891 p. 1034.

3) Berl. Ber. 32. 1898 S. 678, 953.

in Lösung leicht dissociirbar. S. Tanatar giebt als beste Darstellungsweise für überborssaures Natrium die Vermischung einer concentrirten Lösung von 200 g Borax und 4 g Aetznatron mit 120 g 3 procentiger Wasserstoffsuperoxydlösung an<sup>1)</sup>. Auch das Ammoniumhyperborat, dem er die Formel  $\text{NH}_4\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  zuschreibt, wird in ähnlicher Weise gewonnen. Alle Ueberborate sind sehr starke Oxydationsmittel, die vor der Lösung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  den Vorzug größerer Beständigkeit besitzen, aber doch selbst in gut verschlossenen Gefäßen und im völlig trocknen Zustande ihren wirksamen Sauerstoff allmählich verlieren.

Fluorhyperborate erhielten P. Melikoff und S. Lorkipianidze in folgender Weise<sup>2)</sup>. Sie stellten die Verbindung  $2\text{KF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  durch Zusammenschmelzen von Borsäure mit Fluorkalium her, lösten das Salz in Wasser und fügten Wasserstoffsuperoxyd hinzu, dann eine kleine Menge Kalilauge und endlich Alkohol bis zur Ausfällung eines erst klebrigen, dann krystallinischen Pulvers. Mit letzterem wird die ganze Arbeit einige Male wiederholt. Man erhält schließlich ein gut krystallisirendes Kaliumfluorhyperborat  $\text{K}_4\text{B}_4\text{F}_4\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ , das sich leicht in Wasser zu einer alkoholisch reagirenden Flüssigkeit auflöst. Dieselbe entwickelt beim Erwärmen Sauerstoff. Es gelang ferner noch die Darstellung der Salze  $\text{K}_2\text{B}_2\text{F}_2\text{O}_6$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{B}_2\text{F}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man hat es mit Salzen der Fluorüberborssäure zu thun, deren Wasserstoff durch Superoxydradical (RO)<sup>1</sup> ersetzt ist:



Chlorbor-, Borphosphor- und Borschwefelsäure. Durch E. Rüger wurde bei Wechselwirkung von Natronlauge und Bortrichlorid ein Körper erhalten, den er als Chlorborssaures Natrium (Natrium chloroborosum) zu antiseptischen Zwecken empfohlen hat und für eine

1) Ztschr. f. physik. Chemie 26. 1898 S. 132. — 29. 1899 S. 162.

2) Berl. Ber. 32. 1899 S. 3349, 3510.



einheitliche Verbindung hält <sup>1)</sup>). Der Körper soll sich in der Wundbehandlung ausgezeichnet bewährt haben und auch hervorragende aseptische Eigenschaften besitzen. Unter der Benennung „Barmenit“ wurde ein Gemisch des Salzes mit Kochsalz als Conservierungsmittel für Fleisch, Wurst, Vegetabilien u. s. w. in den Handel gebracht. In wässriger Lösung wird aus dem Chlorborat schon durch das Sonnenlicht, leichter durch Säuren Chlor abgespalten. Die Lösung wirkt auf Jodkaliumstärkepapier stark bläuernd. G. Rottmayer beklagt, daß das Präparat des Handels außerordentlich schwankende Zusammensetzung besitze, und hält es für einen „verwitterten, mit Chlorgas imprägnirten Borax.“ — Ein Chlorborat von der Zusammensetzung  $3\text{CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  hatte schon P. Chatelier hergestellt (vergl. Jahrb. 25. 1889 S. 283). Neuerdings haben G. Rousseau und S. Allaire Untersuchungen in dieser Richtung angestellt, insbesondere mit Rücksicht auf die Thatsache, daß der Boracit als ein Magnesiumchloroborat gedeutet werden könnte <sup>2)</sup>). Sie ließen auf Borate (borsauren Kalk) Metallchloriddämpfe einwirken. So erhielten sie z. B. die Verbindung  $6\text{FeO}$ ,  $8\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  in glänzenden durchsichtigen Würfeln von grauer Farbe. Ebenso stellten sie Bromoborate her, indem sie Bromdampf über rothglühende Gemische des betreffenden Metalls mit Boronatrocalcit streichen ließen. Es entstanden Verbindungen wie  $6\text{FeO}$ ,  $8\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeBr}_2$ . Wahrscheinlich dürfte die Entstehung des Boracits auf ähnliche Wechselwirkung zwischen Borat und Dampf von Magnesiumchlorid zurückzuführen sein. Ueber die Constitution dieser Verbindungen ist nichts bekannt. Man könnte sie sich zurückgeführt denken auf die Polyborsäure  $16\text{H}_3\text{BO}_3 - 18\text{H}_2\text{O} = \text{H}_{12}\text{B}_{16}\text{O}_{30}$ , in welcher  $10\text{H}$  durch  $5\text{Fe}^{\text{II}}$  und die beiden letzten Wasserstoffatome durch  $(\text{FeCl})_2^{\text{I}}$  vertreten wären; also:  $6\text{FeO}$ ,  $8\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCl}_2 = \text{Fe}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30} = \text{Fe}_5^{\text{II}}(\text{FeCl})_2^{\text{I}}\text{B}_{16}\text{O}_{30}$ .

Eine Borphosphorsäure beschreibt G. Meyer <sup>3)</sup>). Sie entsteht, wenn man Borsäurelösung mit Phosphorsäure versetzt und das Ganze eindampft, den Rückstand glüht und nach der Zerkleinerung mit Wasser auslaugt. Das hinterbleibende weiße

1) Chem. Ztg. 12. 1888 S. 1320. — Chem. Centralbl. 1893<sup>1</sup> S. 170.

2) Compt. Rend. 116. 1893 p. 1195, 1445. — 119. 1894 p. 71.

3) Berl. Ber. 22. 1889 S. 2919.

Pulver haftet sehr fest am Filter und ist schwer auszuwaschen. Es ist geschmacklos, unschmelzbar, aber in der Flamme flüchtig, unlöslich, aber von saurer Reaction und wird selbst von kochender Lauge nur wenig angegriffen. Schmelzende Alkalien oder Alkalicarbonate zerlegen die Verbindung, deren Formel mit  $\text{BPO}_4$  angesetzt wird. Darnach läge ein Bororthophosphat vor; wahrscheinlich dürfte es aber ein Borphosphat (BO) $\text{PO}_3$  sein. Die Benennung Borphosphorsäure ist mithin nicht richtig. — G. Wendler will Borophosphate und Borosulfate als säuflnismidrige und conservirende Mittel herstellen, indem er saure Sulfate oder saure Phosphate von Kalium oder Natrium mit Bor säure oder die Borate der Alkalien mit Schwefel oder Phosphorsäure erhitzt <sup>1)</sup>. Es sollen dabei saure Salze entstehen, die als Weizen für Wolle, als Ersatz für Weinsäure oder Weinstein u. s. w. Verwendung finden sollen. Auch nach Bauer besitzen Borosulfate (schwefelsaure Borphosphate) höhere antiseptische Eigenschaften als Bor säure und eignen sich vorzüglich zum Entkalken von Häuten, wie praktische Versuche in Gerbereien ergeben haben.

Die sog. Borschwefelsäure ist als  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O(BO)} \end{smallmatrix}$  aufzufassen, und ihr Kaliumsalz wäre also  $\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{O(BO)} \end{smallmatrix}$  oder empirisch  $\text{KBSO}_5$ .

Borstickstoff und Borphosphid. Eine neue Darstellungsweise für Borstickstoff hat W. Hempel angegeben <sup>2)</sup>. Ein inniges Gemisch aus 3 Gwthl. krystallisirter Bor säure und 2 Gwthl. Holzkohle wird in einem Porzellantiegel auf starke Rothgluth gebracht. Es entsteht ein Gemisch aus Bortrioxyd und Holzkohle. Dasselbe wird in einem besonders construirten elektrischen Ofen in einer Stickstoffatmosphäre unter Druck hoch erhitzt. Es ergab sich, daß die Bildung von Borstickstoff um so reichlicher war, je höher der Druck stieg. Der Ofen ist eine Art Glühlampe, in welcher ein Kohlenstab durch den elektrischen Strom ins Glühen gebracht und so die nöthige Hitze erzeugt wird; auch lassen sich beliebige Gase einführen und Versuche unter beliebig erhöhtem Drucke in diesem Apparat anstellen.

1) Chem. Ztg. 22. 1898 S. 848.

2) Berl. Ber. 23. 1890 S. 3388.

— Borphosphid hat A. Besson hergestellt, indem er die schon S. 281 beschriebene Verbindung  $\text{BBr}_3, \text{PH}_3$  auf  $300^\circ$  erhitzte <sup>1)</sup>. Es entweicht Bromwasserstoff, und braunes Borphosphid hinterbleibt. Dasselbe ist amorph und im Wasser unlöslich; in siedender Lauge wird BP unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff zersetzt. Beim Erhitzen in Luft verbrennt der Körper wie amorphes Bor; in verdünnter Salpetersäure wird er unter lebhafter Reaction aufgelöst und von concentrirter Salpetersäure entzündet. Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure entsteht eine Lösung, die bei Eindampfung perlmutterglänzende Blätter einer Borphosphorsäure (s. oben) ausscheidet. — Wird Phosphortriiodid mit geschmolzenem Phosphor in Berührung gebracht, so tritt nach H. Moissan eine außerordentlich lebhafte Reaction ein, als deren Product ein Phosphorborjodid  $\text{PBJ}_2$  hinterbleibt, ein amorphes dunkelrothes Pulver <sup>2)</sup>. Dasselbe läßt sich auch auf andere, bequemere Weise darstellen. In Schwefelkohlenstoff ist es etwas löslich. Setzt man zu dieser Lösung Magnesiumpulver hinzu, so entsteht PBJ als schönes rothes Pulver, während Silber oder Quecksilber zu PB reduciren. Ebenso liefert  $\text{PBJ}_2$  im Wasserstoffstrom bei  $160^\circ$  PBJ, bei höherer Temperatur PB und endlich bei  $1000^\circ$  ein neues Borphosphid  $\text{B}_5\text{P}_3$ . Dieses Phosphid wird nicht (wie PB) von Salpetersäure oder Chlor bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, von ersterer nicht einmal beim Kochen. Aber es ist ebenso wie PB gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich.

Borcarb id. Diese Verbindung des Bors mit Kohlenstoff hat D. Mühlhäuser dargestellt, indem er eine Mischung aus 100 Gwthl. Bortrioxyd mit 160 Gwthl. Kohlenstoff gleichmäßig um einen die Elektroden des elektrischen Ofens verbindenden Kohlenkern schichtete und dann einen Strom von 350 Amp. und 50 Volt durchgehen ließ <sup>3)</sup>. Es fand die Reaction  $\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{C} = \text{B}_2\text{C}_2 + 3\text{CO}$  statt. Der Borkohlenstoff war durch die ganze Masse in metallisch glänzend schwarzen Kugeln und nieren- oder traubenförmigen Gebilden vertheilt, zum Theil dem Aussehen nach vom Kohlenstoff kaum verschieden. Die Carbidpartikel wurden gesammelt, im Platintiegel mehr als fünf Stunden

1) Compt. Rend. 113. 1891 p. 78, 772.

2) Ebenbas. p. 624, 726, 787.

3) Ztschr. f. anorg. Chemie 5. 1894 S. 92.

geglüht, gepulvert und mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Nach einem zweiten Glühen und Pulvern erhitzt man mit einem Gemisch aus Schwefel- und Flußsäure, wäscht mit Wasser aus und trocknet. Das Borcarbid ist graphitähnlich, macht die Finger metallisch schwarz und fühlt sich fettig an. Bei hoher Temperatur bädert es zusammen und bildet dann eine schmied- und walzbare schwammige Masse. Bei sehr hohen Temperaturen schmilzt es sogar und sieht dann völlig metallisch aus. Im Sauerstoff verbrennt es nur schwer, dagegen leicht, wenn man es mit Bleichromat gemischt hat. Von schmelzenden ägenden und kohlen sauren Alkalien wird es zerlegt. — Nach H. Moissan entstehen bei Wechselwirkung von Bor und Kohlenstoff im elektrischen Ofen zwei Carbide<sup>1)</sup>. Das eine davon hat die Zusammensetzung  $B_2C$  und wird durch eine Mischung von Kaliumchlorat und Salpetersäure beim Erhitzen nicht angegriffen. Es bildet schwarze glänzende Kristalle mit  $D = 2.51$  und ist sehr hart. Erst bei  $1000^\circ$  wird es von Chlor ohne Entflammung in Borchlorid und Kohlenstoff zerlegt; ebenso verbrennt es in Sauerstoff erst bei  $1000^\circ$  und ziemlich schwierig. Staub dieses Carbids ist zum Diamantschleifen verwendbar. Das andere Carbid, dessen Formel nicht angegeben wird, ist durch Kaliumchlorat in Salpetersäure oxydirbar. Beide Carbide werden durch schmelzende ägende und kohlen saure Alkalien zerlegt. Für die Verbindung  $B_2C$  giebt es noch zahlreiche andere Darstellungsweisen, die hier nicht erwähnt werden sollen.

**Borlegirung und Metallboride.** Eine Aluminiumborbronz e wurde von H. N. Warren dargestellt und wegen ihrer größeren Dichte und Widerstandsfähigkeit gegenüber gewöhnlicher Aluminiumbronz e empfohlen<sup>2)</sup>. Bortrioxyd wird mit Flußspath im Knallgasblase verschmolzen, bis Dämpfe von Borfluorid entweichen. Nun setzt man Aluminiumbarren zu, worauf Bor reducirt wird und sich im überschüssigen Aluminium auflöst. Man erhält so ein krystallinisches, etwas brüchiges Boraluminium (vielleicht Borid). Hiervon setzt man 5 bis 10% geschmolzenem Kupfer zu und erhält so eine leicht schmelz- und gießbare Bronz e. — Derselbe Chemiker hat auch eine

1) Bull. Soc. Chim. [3] 11. 1994 p. 993, 998.

2) Chem. News 63. 1893 p. 273. — 73. 1896 p. 262.

Verbindung von Bor mit Silber hergestellt<sup>1)</sup>. Wasserfreies Bortrioxyd wird mit gefällttem Silber und Magnesiumpulver vermischt und in einem eisernen Tiegel mit aufgeschraubtem Deckel eine halbe Stunde lang auf Weißgluth erhitzt. Die entstehende Verbindung hat das Aussehen einer Silbergoldblegierung, enthält 60% Bor, wird durch Schwefeldampf wenig angegriffen und von Salpetersäure nur schwer gelöst. — H. Moissan hat durch Wechselwirkung zwischen Borchlorid und reducirtem Eisen oder durch directe Vereinigung von Bor und Eisen ein Boreisen von der Formel  $BFe$  gewonnen<sup>2)</sup>. Dasselbe hinterbleibt als krystallinischer Rückstand, wenn man das Reactionsproduct mit Salzsäure vom überschüssigen Eisen befreit hat. Es ist glänzend graugelb und hat das specifische Gewicht 7.15 bei 18°. In trockner Luft ist es beständig, in feuchter überzieht es sich mit Rost. Chlor verwandelt das Ferriborid bei Rothgluth in die entsprechenden Chloride. Beim Erhitzen in Sauerstoff verbrennt es unter lebhafter Lichterscheinung. Salpetersäure und Königswasser greifen das Boreisen schon in der Kälte an, Salzsäure auch in der Hitze nur schwach; heiße Schwefelsäure zersetzt die Verbindung. Ebenso gelang die Herstellung der entsprechenden Boride von Nickel und Kobalt  $BNi$  und  $BCo$ . Beide bilden glänzende Prismen, sind etwas härter als Quarz, haben magnetische Eigenschaften und verhalten sich im übrigen ähnlich dem Boreisen. Die Dichten liegen bei 18° für  $BCo$  bei 7.25 und für  $BNi$  bei 7.39. — Endlich haben H. Moissan und P. Williams die Borverbindungen von Calcium, Strontium und Barium erhalten und untersucht<sup>3)</sup>. Wird Calciumborat im Gemisch mit Aluminiumstücken und Zuckerkohle in einem Tiegel im elektrischen Ofen verschmolzen (wobei die Kohle die Bildung von Thonerde verhindern, das Aluminium dagegen Bor reduciren soll), so ergiebt sich ein Gemisch aus Aluminiumcarbid und Borcalcium. Beim Ausziehen mit Salzsäure, bei dem sich Wasserstoff, Acetylen, Methan und Borwasserstoff entwickeln, hinterbleibt ein (noch etwas Graphit und Borcarbid enthaltendes) glänzend schwarzes krystallinisches Pulver von  $B_6Ca$ ,

1) Chem. News 61. 1890 p. 231.

2) Bull. Soc. Chim. [3] 13. 1895 p. 956. — Compt. Rend. 122. 1896 p. 424.

3) Compt. Rend. 125. 1897 p. 629.

welches Bergkry stall mit Leichtigkeit ritz, das specifische Gewicht 2.33 bei 15° besitzt und im elektrischen Ofen schmilzt. Bei lebhafter Rothgluth verbrennt es; von Chlor wird es in der Hitze lebhaft angegriffen. Dagegen ist es gegen Wasser bis 250° widerstandsfähig. Das Strontiumborid  $B_6Sr$  hat  $D = 3.28$  und das Borbaryum  $D = 4.36$  bei 15°; beide ritzen Rubin und gleichen im Ganzen dem Borcalcium in ihren Eigenschaften.

### Eisen.

**Eisenerze.** Die Beschaffung des geeigneten Rohmaterials für die Eisengewinnung spielt naturgemäß eine hervorragend wichtige Rolle im Eisenhüttenbetrieb. Bei dem gewaltigen Anwachsen der Erzeugung von Flußeisen, wie bei dem in Deutschland vorwiegend zur Herrschaft gelangten basischen oder Thomasverfahren haben sich in vielen Bezirken Schwierigkeiten der verschiedensten Art herausgebildet; namentlich erwiesen sich die Erze oft als nicht ausreichend rein und die Zufuhrverhältnisse von Grube zu Hütte als ungenügend. Deutschland und überhaupt Mitteleuropa sind nach E. F. Dürre<sup>1)</sup> ganz überwiegend auf die Verarbeitung der sog. Minette angewiesen. Die Minette entstammt dem Jura und ist ein oolithisches Brauneisenerz (Eisenhydroxyd), welches aus eisenhaltigen Lösungen unter Mitwirkung der Luft, vielleicht auch von Mikroorganismen ausgeschieden wurde. Sie ist phosphorreich und bietet daher für das basische Verfahren ein vorzüglich geeignetes Rohmaterial. Hauptsächliche Minettelagerstätten finden sich in Luxemburg und Lothringen, und ähnliche Erze treten auch in der bayerischen Oberpfalz auf. Minette wird ferner in den französischen Departements Meurthe und Moselle gefördert. — Für einen nutzbringenden Betrieb der Eisenhütten ist nun das wesentliche, Kohlen und Erze in ausreichender Nähe und Beschaffenheit zu haben. Daher wird entweder Erz nach dem Kohlenrevier oder Kohle, bez. Roß, nach dem Erzrevier befördert, wo nicht beide gleichzeitig gefunden werden. Sind die Erze reich (über 50%) so werden sie nach dem Kohlenrevier geschafft, hauptsächlich mit Schiffen; enthalten dagegen die Erze weniger als 30% Eisen, so stellt es sich billiger, die Roß nach der Grubengegend zu bringen. Doch ist im allge-

1) Jahrb. d. Chemie 5. 1895 S. 296.

meinen die Erzeugung des Roheisens in den Erzrevieren heute noch dadurch ökonomisch richtiger geworden, als man in der Regel das flüssige Roheisen direct in Flußeisen, in Halb- oder Fertigprodukte überführt. Man gewinnt hierbei die Möglichkeit, den Gasüberschuß der Hochöfen für den Kraftbedarf der Bessmer- und Walzwerke zu verwenden und den Verbrauch an Kesselheizkohle zu beschränken. — Besondere Schwierigkeit verursacht die Verhüttung mulmiger oder pulvriger Erze und Rohmaterialien. Sowohl Rotheisensteine wie auch, und zwar viel häufiger Brauneisenerz treten mulmig auf; hierher gehören z. B. die oberschlesischen Erze. Auch der sog. purple ore ist hier zu erwähnen, die entkupperten Rückstände der Kiesabbrände aus den Schwefelsäurefabriken. Solch pulvriges Material kann in den heutigen Hochöfen nur in beschränktem Maße verarbeitet werden, weshalb man Versuche gemacht hat, es durch Bindemittel zu Stücken zu formen.

Insbesondere mit der Deckung des Erzbedarfs der deutschen Hochöfen hat sich E. Schrödter beschäftigt, auf dessen wichtige Ausführungen hier nur hingewiesen werden kann<sup>1)</sup>. Interessant sind die von H. Wedding, von Phillips und von Anderen besprochenen Versuche, die Erze einer magnetisirenden Röstung zu unterwerfen und sie dann durch magnetische Aufbereitung in ihrem Werthe zu steigern<sup>2)</sup>. Es handelt sich dabei um Erzeugung von magnetischem Eisenoryd und mechanische Scheidung desselben aus den Rohmaterialien mit Hülfe des Elektromagneten. Spath Eisensteine müssen unter möglichstem Luftausschluß zerlegt werden; in neutraler Atmosphäre entsteht  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und in mäßig oxydirender  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Rotheisensteine gehen durch starkes Erhitzen unter Luftabschluß in magnetisches Eisenoryd über, werden jedoch besser unter Verwendung reducirender Gase (Wassergas) geröstet. Ebenso verhält sich entwässertes Brauneisenerz. Sämmtliche Erze müssen in kleinen, aber festen Stücken geröstet werden.

**Gewinnung des Roheisens.** Wie wir schon in unfrem letzten Berichte bemerkten, bestehen die Fortschritte auf dem Gebiete der Roheisenerzeugung hauptsächlich in Vergrößerung

1) Stahl und Eisen 17. 1897 S. 232.

2) Ebendas. 16. 1896 S. 771; 17. 1897 S. 209; 18. 1898 S. 133, 1152.

der Hochöfen und Verbesserung ihrer Construction, in starker Erhitzung des Windes, in besserer Einrichtung der Gebläsemaschine, in vollkommenerer Ausnutzung der Hochofengase, sowie in vortheilhafterer Einrichtung für Zu- und Abfuhr beim Hochofen<sup>1)</sup>. Die größten amerikanischen Hochöfen sind die von der Johnson Steel Company im Anschlusse an die Stahlwerke von Lorain (Ohio) erbauten; sie erreichen eine Höhe von 30·48 m<sup>2)</sup>. Die Steine des Hochofenschachts sind hauptsächlich aus Chamotte mit hohem Thonerdegehalte (33 bis 37%) hergestellt. Ihr Material muß völlig frei von Eisenverbindungen sein, die in der Hitze des Ofens Reduction erleiden würden; das ausgeschiedene Eisen würde aber zur Ablagerung von Kohlenstoff Veranlassung sein und diese die Steine zersprengen. Nach F. W. Pürmann, der diese Ansicht vertritt, spielt namentlich das Vorkommen von Schwefel Kies im feuerfesten Thone bei der Zerstörung der Hochofenschachtsteine eine große Rolle<sup>3)</sup>. Daß letztere thonerbereich sein sollen, ist dadurch bedingt, daß mit dem Thonerdegehalt die Widerstandsfähigkeit der Steine gegen die Einwirkung der Schlacken wächst.

Ueber die Bedeutung, welche die Einrichtung der Winderhitzer und Gebläsemaschinen für den Hochofenbetrieb besitzt, haben wir bereits berichtet (Jahrb. 32. 1896 S. 277). Für kleine Hochöfen (20 t Bessmereinisen in 24 St.) haben sich nach F. Tolbt die seit 1884 in Neuberg benutzten steinernen Winderhitzer von Massie und Crooke bewährt, die man anfangs mit Mißtrauen betrachtet hatte<sup>4)</sup>. Auch die in Burbach errichteten Winderhitzer von P. d'Agimont und J. Gustor scheinen nach Angaben von L. Jung trotz ihrer geringen Höhe sehr wirksam zu sein, was durch verbesserten Koftaufbau, nach oben zu größere Weite der Zellen und konische Durchlöcherung der Steinsysteme erreicht worden ist<sup>5)</sup>. Eine von E. François herrührende Anordnung der Winderhitzer bezweckt nach Pürmann hauptsächlich, bei Außerbetriebsetzung des einen Erhitzers dessen Wärme möglichst schnell und vollständig auf den folgenden Er-

1) Stahl und Eisen 15. 1895 S. 107, 116.

2) Ebendas. 18. 1898 S. 553.

3) Ebendas. S. 168.

4) Ebendas. 16. 1896 S. 22.

5) Ebendas. 17. 1897 S. 174.



higer zu übertragen<sup>1)</sup>. Die Gebläsemaschinen sind gewöhnlich liegend angeordnet, da sie so besonders bequem zugänglich sind; doch finden sich auch stehende Maschinen, z. B. auf den Rheinischen Stahlwerken bei Ruhrort<sup>2)</sup>. Es ist aber hier nicht der Platz, auf die Construction der Gebläsemaschinen und der Gebläseventile näher einzugehen, über die Mittheilungen vorliegen; erwähnt sei nur ein ausführlicher Bericht von F. Braune über die Grundsätze der Winderwärmung an den Hochöfen und den Wirkungsgrad der Winderhitzung<sup>3)</sup>.

Ueber mechanische Beschädigung von Hochöfen berichtet F. W. Pürmann unter Bezugnahme auf amerikanische Einrichtungen<sup>4)</sup>. Da bei ungenügendem Dichtverschlusse Gasverluste eintreten, so hat man dieselben doppelt angeordnet; solche doppelte Verschlüsse sind nach D. Simmersbach auf den neuen Hochöfen der Donnersmarthütte zur Verwendung gelangt<sup>5)</sup>. An das Gasabzugsrohr schließt sich der Gasreiniger oder Staubkasten an. Mit den Gasen entweicht nämlich Gichtstaub, um so mehr, je feiner die Erze waren. Der Staub erschwert die spätere Verbrennung der Gase, setzt sich aber auch an den Wandungen der Winderhitzer, der Dampfkessel u. s. w. an und erschwert so die Wärmeübertragung. Der Staub ist zum Theil aus gröberen Stücken von Erz, Koks u. s. w. gebildet und kommt dann leicht zur Ablagerung; zum andren Theile entsteht er erst bei der Gasverbrennung und ist dann weiß und äußerst fein vertheilt. Dieser feine Staub besteht hauptsächlich aus Kieselsäure, Silikaten und Chloriden und wird mit in den Schornstein der Gasfeuerungen fortgerissen; er bildet am Esseckopf weiße Ablagerungen und einen leichten weißen Rauch. Der gröbere Staub wird durch plötzliche Verminderung der Abzugsgeschwindigkeit oder plötzliche Umkehrung der Stromrichtung ausgeschieden. F. W. Pürmann beschreibt besondere Reinigungs- vorrichtungen in den Staubsammlern (Bürstenapparate), die beweglich sind und den angesammelten Staub in geeigneter Weise aus den Canälen befördern<sup>6)</sup>. Auch Hahn giebt Verbesserungen

1) Stahl und Eisen 18. 1898 S. 365.

2) Ebendas. 17. 1897 S. 132.

3) Ztschr. d. Ver. dtsh. Ing. 42. 1898 S. 1013.

4) Stahl und Eisen 18. 1898 S. 409.

5) Ebendas. S. 890.

6) Ebendas. 17. 1897 S. 96, 955.

in der Reinigung der Hochofengase an, die unter gewissen Bedingungen gut brauchbar sind; andere Mittheilungen rühren von W. Schmidt hammer her, und Velani betont die Nothwendigkeit der Raßreinigung<sup>1)</sup>. Letztere wurde bisher gewöhnlich so ausgeführt, daß die Gase durch ein senkrecht absteigendes Rohr in einen theilweise mit Wasser gefüllten Kasten gelangten und unmittelbar neben dem Eintrittsrohr wieder senkrecht aufwärts steigen mußten. Bei der plötzlichen Umkehr der Stromrichtung fällt der Staub in das Wasser. Eine neuere Reinigungseinrichtung ist der Theisen'sche Centrifugalreiniger, über den E. Simmersbach berichtet<sup>2)</sup>. Die heißen Ofengase treten mit künstlich erzeugtem Zug und unter Druck in den Apparat ein und werden hier bei starker Reibung durch das Wasser gepreßt. Ein Apparat von 2·5 m Durchmesser und 2 m Höhe genügt für 300 cbm Hochofengase in der Minute und hält allen Flugstaub, auch die feinsten Theilchen zurück. Der Centrifugalreiniger ist auch geeignet zum Anschluß an Koksöfen behufs Gewinnung der Nebenproducte. — Der Gichtstaub findet im allgemeinen nur dann weitere Verarbeitung, wenn er eisen- oder zinkreich ist. Im letzteren Falle wird er an die Zinkhütten verkauft, im ersteren mit Erz vermischt, zu Ziegeln gepreßt und von neuem in den Eisenhüttenbetrieb gebracht. Doch empfiehlt G. Arth die Aufarbeitung der Waschwässer nach dem französischen Patenten von Greth<sup>3)</sup>. Die Hochofengase derjenigen Werke, die Lothringische und Luxemburgische Erze verarbeiten, enthalten nämlich Ammoniak, Cyan, Salze von Kalium, Natrium und Calcium, sowie Jod. In Esch (Luxemburg) wird aus den Waschwässern ein Salz gewonnen, das nach Arth 11% Unlösliches, 45·94% Chlor, 13·12% Kalium, 4·62% Calcium und 1·43% Jod enthält. 100 t Gußeisen entsprechen 100 kg dieses Salzgemisches, woraus man 1·87 kg Jod und 24·22 kg Chlorkalium gewinnt. — Die Hochofengase enthalten nach Brand durchschnittlich im wasserdampf- und staubfreien Zustande<sup>4)</sup>:

1) Stahl und Eisen 17. 1897 S. 55, 145.

2) Ebenbas. 19. 1899 S. 57.

3) Bull. Soc. Chim. [3] 13. 1895 p. 154.

4) Dammer, Handb. d. chem. Techn. II S. 18, 136.

	Bol. ‰	Gew. ‰
Stickstoff . . . .	60 . . . .	58
Kohlenoxyd . . . .	24 . . . .	24
Kohlensäure . . . .	12 . . . .	17
Wasserstoff . . . .	2 . . . .	0.2
Methan . . . .	2 . . . .	0.8
	<hr/> 100	<hr/> 100.0

W. Schmidhammer empfiehlt, sie da, wo an die Gewinnung des Roheisens Stahlerzeugung angeschlossen ist, durch Ueberleiten über glühende Kohlen zu regeneriren, wodurch  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2 + \text{CO}$  verwandelt und also ein vortreffliches Heizgas gewonnen werden soll<sup>1)</sup>. Auch ohne diese Regenerirung dienen sie in erster Linie zur Heizung der Winterhitzer, von Dampfkesseln und zu andren Heizzwecken. Je besser ein Hochofen den Brennstoff ausnützt, desto schlechter brennt aber das Gichtgas. Neuerdings ist man eifrig bemüht, das Hochofengas zur unmittelbaren Rasterzeugung zu verwerthen, und wenn F. W. Pürmann zur Vorsicht in dieser Sache mahnt, so sprechen doch die von A. Witz gewonnenen Betriebsergebnisse mit einer Gasmaschine in Seraing für bedingungsweise Brauchbarkeit dieser Verwendungsart<sup>2)</sup>.

Die Schlacken des Hochofens sind Verbindungen von alkalischen Erden, Thonerde, Schwermetalloxyden u. s. w. mit Kieselsäure. Man muß sie erzeugen, um die Gesteinsbeimischungen, erdigen Bestandtheile der Erze u. s. w. vom Metall zu trennen; auch bilden sie ein wichtiges Hilfsmittel im Betriebe des Hochofens und schützen, indem sie im flüssigen Zustande das geschmolzene Eisen im Herde überlagern, letzteres vor der Oxydation durch den Gebläsewind. Die Zusammensetzung dieser Silikate, die man Schlacken nennt, wird, einem Vorgange von Berzelius entsprechend, nach dem Verhältnisse der Sauerstoffatome der Base zu denen der Säure angegeben, wobei man 1 At O in der Base und 3 At O in der Säure als Neutralverhältniß annimmt, also z. B.  $2\text{R}^{\text{II}}\text{O}$ ,  $3\text{SiO}_2$  oder  $\text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_8$  neutrales oder Trisilicat;  $2\text{RO}$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{R}_2\text{SiO}_4$  ein Drittel oder Singulosilicat u. s. w. Die zweite angeführte Benennung giebt nur das Sauerstoffverhältniß

1) Stahl und Eisen 13. 1893 S. 640.

2) Ebenbas. 18. 1898 S. 245, 806.

der Säure an. Die Schlacken des Eisenhochofens stehen meist dem Singulosilicat nahe und sind bald etwas saurer, bald etwas basischer. Sie enthalten Kalk, Magnesia und Thonerde als basische Oxide. Stets geht auch Mangan in sie über; aber Eisenoxydul sollen sie nicht über 1% enthalten. Die Schlackenbildung darf im Hochofen erst da erfolgen, wo die Reduction beendet ist, da die flüssige Schlacke auf noch vorhandene Eisenverbindungen auflösend wirkt. Allerdings wird das Eisen aus der Schlacke wieder reducirt, wenn nur die Temperatur von der Schmelzzone an abwärts hoch genug ist. Da der Eisenhochofen eine sehr große Masse Schlacke liefert, so muß man auf eine Verwerthung der Schlacken zukommen. Die ausführlichste Mittheilung hierüber rührt von M. Paulovich her<sup>1)</sup>, die sich insbesondere auf Verwendung von Schlacken für Bauzwecke bezieht. Für diesen Zweck muß die Schlacke hydraulische Eigenschaften besitzen. Man bereitet daraus Schlackencement, indem man sie in Pulverform innig mit Kalk mischt, aus dem Gemisch Ziegel formt, diese brennt und dann in Mehl verwandelt. Solcher Cement wird oft als Puzzolan verhandelt und kann nach May<sup>2)</sup> den Portlandcement ersetzen, falls er vor zu früher Austrocknung geschützt wird. — Zur Straßenbeschotterung muß die Schlacke vom Hochofen aus in Formen gelassen, darin zu langsame Erstarrung gebracht und dann in Stücke von 2 bis 3 cm Stärke zerkleinert werden. Sie soll für diesen Zweck sauer sein. Schlackensteine erhält man durch langsames Erkalten der Schlacke in geeigneten Formen. Insbesondere als Metallic-Pflastersteine werden sie bezeichnet, wenn sie aus staubfreiem Abfall von der Straßenschotterbereitung durch Mischung von Cement und einer schwachen Lösung von Soda oder kohlen-saurem Ammon bereitet und dann in geeignete Formen gepreßt worden sind. So fabricirt man z. B. Platten, die nur so gelegt werden müssen, daß zwischen ihnen Holzspähne oder Streifen von Dachpappe eingelagert sind, die ihnen bei starken Temperaturänderungen eine gewisse Beweglichkeit sichern. Wasserbehälter, feuerfeste Fuß- und Dachböden, Treppenbelege u. s. w. werden aus solchen Platten hergestellt. F. W. Fürmann ver-

1) Oesterr. Ztschr. f. B. u. Hw. 39. 1891 S. 333, 347.

2) Stahl und Eisen 18. 1898 S. 205.

mischt Schlackensand aus nicht glasiger Schlacke mit  $\frac{1}{7}$  bis  $\frac{1}{10}$  feines Volumens an Kalkbrei und preßt dann in Formen <sup>1)</sup>. Die Ziegel erhärten in 6 bis 8 Wochen vollständig und sind wie gebrannte Steine benutzbar. Auch aus Schlackensand und Koks- löschte lassen sich als Baumaterial brauchbare Steine herstellen. — Läßt man die Schlacke in einen kräftigen Dampfstrahl tropfen, so wird sie zu unendlich feinen Fäden zerstäubt, welche die Schlackenwolle bilden. Leider enthält dieselbe viel Körner und Staub und hat sich als Wärmeschutzmasse, wozu sie empfohlen worden ist, nicht bewährt. — Läßt man die Schlacke direct in kaltes Wasser tropfen, so wird sie sehr schnell abgekühlt, während sich gespannte Wasserdämpfe entwickeln, welche die Schlacke zu Sand zertheilen. Dies ist die sog. granulirte Schlacke oder der Schlackensand. Die Operation hat zur Folge, daß Kieselsäure in lösliche Form übergeführt, Schwefelcalcium zersetzt und die Schlacke blasig wird. Der Schlackensand dient hauptsächlich zur Herstellung der schon erwähnten Schlackenziegel, zu welchem Zwecke man ihn mit  $\frac{1}{4}$  Gwthl. gelöschtem Weiskalk vermischt. Bei dem 6 bis 10 Monate dauernden Trocknen der geformten Ziegel entsteht kiefelsaurer und kohlenaurer Kalk. Die Ziegel werden nicht gebrannt, sehen weißgrau aus, zeigen keine Deformirung, gestatten das Zurechthauen, wie das Eintreiben von Nägeln. Aber das Bauen mit ihnen dauert ziemlich lange, weil sie etwas schwer Feuchtigkeit aufnehmen und mit dickflüssigerem Mörtel aufgemauert werden müssen, als gewöhnliche Ziegel. Man kann sie übrigens durch die ganze Masse beliebig färben und braucht Bauten aus ihnen nicht zu verputzen. — Die hydraulischen Eigenschaften der granulirten Hochofenschlacke sind zuerst von Lürmann erkannt worden, auf dessen Anregung auch die Herstellung von Mauersteinen aus Schlacke in Deutschland zurückzuführen ist <sup>2)</sup>. Nur die granulirte Schlacke besitzt aber hydraulische Eigenschaften, die langsam erkaltete dagegen nicht. G. Lunge suchte den Grund für diese Erscheinung zu ermitteln und glaubt, ihn darin finden zu sollen, daß die granulirte Schlacke nur wenig freie Kieselsäure, dagegen viel in 5 bis 10 procentiger Natronlauge aufschließbares Silicat enthält,

1) Stahl und Eisen 17. 1897 S. 991, 1067.

2) Dingl. polyt. Journ. 279. 1891 S. 41.

während bei langsam erkalteter Schlacke das umgekehrte Verhältniß vorliegt <sup>1)</sup>). Als frei wird dabei die Kieselsäure bezeichnet, die sich schon in Sodalösung auflöst; das in Natronlauge lösliche Silicat ist das der Thonerde. — Eine weitere Verwendung der Schlacke wäre die zur Herstellung von Glasuren auf Porzellan und Fayence <sup>2)</sup>). Dazu soll „raffinierte“ Schlacke verwendet werden, die die Glasuren schmelzbarer und durchsichtiger macht. Selbst in der Glasfabrikation soll sie werthvoll sein, da sie die vollständige Verbindung der Glasbestandtheile erleichtere und begünstige. F. Büttgenbach will ferner die leichtflüssige und besonders die grüne manganhaltige, saure und glasige Schlacke, die sich auf alten Halben findet, im Hochofenbetriebe selbst wieder verwendet sehen, nämlich beim Anblasen des Hochofens, zur Beseitigung von Versehrungen des Gestells, bei Dämpfung eines Hochofens und endlich beim Ausblasen desselben. Ein Zusatz von eisenfreier saurer Hochofenschlacke kann bei der Verhüttung vollständig das sonst aus Erz und Kalksteinzuschlag erzielte Schlackenmaterial ersetzen. — Ueber die Thonerde in Hochofenschlacken berichtet Rosmann <sup>3)</sup>). Dieselbe vermag in nicht geringem Grade als Säure die Kieselsäure zu vertreten. Für die Beständigkeit des Sättigungsverhältnisses und des Flüssigkeitsgrades der Schlacke ist daher ein Ueberschuß von Thonerde schädlich. In einer richtig zusammengesetzten Orthosilicatschlacke soll die procentische Menge von  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  der Menge der RO-Basen um einige Procente nachstehen; es sollen ferner die Verhältnisse der Basen  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{RO} = 2 : 5$  und der Säuren  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 2 : 3$  nicht überschritten werden. — Nach S. Stein läßt sich in manchen Fällen ein Phosphorgehalt der Hochofenschlacke feststellen, nämlich wenn die Phosphorsäure aus den Phosphaten der Beschickung nicht vollständig durch Kieselsäure frei gemacht wurde <sup>4)</sup>). Dagegen glaubt W. van Bloten, phosphorhaltig werde die Schlacke nur, wenn der Ofengang kälter und das Roheisen matt werde, und zwar wahrscheinlich, weil ein Theil des Phosphors aus dem Eisen verbrenne und so Phosphorsäure in die Schlacke gelange. Stein macht demgegenüber darauf

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 409.

2) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 54. 1895 S. 138, 231.

3) Stahl u. Eisen 12. 1892 S. 270.

4) Ebenbas. 14. 1894 S. 788, 834, 873.

aufmerksam, daß die Beschickung sehr sauer und die Schlacke doch basisch sein könne, weil die Kieselsäure noch vor der zumeist erst im Gestell erfolgenden Schlackenbildung alle Phosphorsäure austreibe und dann beim Schmelzen des Kalks mit diesem eine basische Schlacke liefere; er halte also an seiner Ansicht fest. Nach N. Kjellberg geht fast aller Phosphor an das Eisen, wenn das Erz nicht über 1.250/o P enthält, dagegen bei höheren Phosphorbeträgen auch theilweise in die Schlacke als Phosphorsäure über<sup>1)</sup>). Basische Beschickung begünstigt einen Phosphorgehalt der Schlacke, saure Beschickung und hohe Ofentemperatur den Uebergang des Phosphors in das Eisen. — Ueber Schlackenbildung hat Elbers, hauptsächlich vom thermochemischen Standpunkte aus, und über Zusammensetzung der Hochofenschlacken sehr ausführlich F. Tolbt berichtet<sup>2)</sup>; auf diese Arbeiten können wir hier nicht näher eingehen.

Ueber das Entschwefeln von Roheisen haben wir bereits früher berichtet (Jahrb. 32. 1896 S. 296). Dort wurde das Verfahren des Förder Bergwerks- und Hüttenvereins (DMB. 54976) als das wirksamste bezeichnet. Das schwefelhaltige Eisen wird hierbei in einem besonderen Behälter im flüssigen Zustande mit so viel heißem flüssigen Manganeisen versetzt, als dem vorhandenen Schwefelgehalte entspricht<sup>3)</sup>). Nach einigem Stehen hat sich der Schwefel in Form von Mangansulfür als Schlacke ausgeschieden, deren Abscheidung man durch Zugabe von Metalloxyden begünstigen kann. Die entstehende Schlacke enthält bis 200/o Schwefel und 500/o oder mehr Mangan. Wird sie mit Kalk reducirend verschmolzen, so erhält man wieder Manganeisen. Die Entschwefelung ist nur dann vollständig, wenn das Bad genügend lange heißflüssig bleibt. Der Ferromanganzusatz ist nur dann nöthig, wenn das Eisen selbst nicht manganreich genug war. Nach A. Knaff wurden in Hörde 450/o des Gesamtschwefelgehalts durch Mangan entfernt<sup>4)</sup>). Es entsteht übrigens auch Manganoxydul, welches das gewöhnliche Futter des Mischers stark angreift. Man ist daher zur Anwendung von

1) Chem. Centralbl. 1893<sup>1</sup> S. 181.

2) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 53. 1894 S. 366. — Oesterr. Ztschr. f. B. u. Hw. 40. 1892 S. 15, 30.

3) Oesterr. Ztschr. f. B. u. Hw. 39. 1891 S. 205.

4) Stahl und Eisen 16. 1896 S. 100.

Magnetitsteinen (wenigstens in der Schlackenzone) übergegangen und hat mit Theermagnetitmörtel ausgemauert. — A. Ledebur hat Stellung zu der Frage genommen, ob Kalk im Stande ist, Schwefeleisen nach der Gleichung  $\text{CaO} + \text{FeS} = \text{CaS} + \text{FeO}$  zu zerlegen, ohne daß ein reducirender Körper gleichzeitig zur Wirkung gebracht wird<sup>1)</sup>. Bekanntlich glaubt J. E. Stead daß dies möglich sei, während die deutschen Eisenhüttenmänner die Frage verneinen. Beachtet muß werden, daß Schwefeleisen sich in basischer Schlacke löst, andererseits aber auch basische schwefelhaltige Schlacke an das Eisen Schwefel abgeben kann, während Schwefelmangan, das bei dem von G. Hilgenstodt ausgebildeten Förder Verfahren entsteht, in Eisen schwer, aber in basischer Schlacke leicht löslich ist. Ledebur führt weiter aus, daß Aluminium viel unvollkommener entschwefelt als Mangan und daß Gleiches vom Chrom gilt, während Nickel und Kupfer überhaupt nicht entschwefelnd wirken.

Falls man das Roheisen, das zum Bessemerproceß gelangen soll, nicht aus dem Kupoloofen entnimmt, sondern direkt in die geheizte Birne laufen läßt, verläuft das Bessemeren nicht immer gleichmäßig, weil das Roheisen des Hochofens nicht stets die gleiche Beschaffenheit besitzt. Man schaltet daher öfter einen Roheisenmischer ein, eine Art Bessemerbirne ohne Düsen, kegelförmig von Gestalt, mit feuerfestem Futter und über 100 t Inhalt. Das Gefäß dient zum Mischen der dem Hochofen entnommenen Massen von flüssigem Eisen und ist zum Rippen eingerichtet. Man füllt aus ihm stets etwa 10 t in die Bessemerbirne ab, die man sogleich im Mischer aus dem Hochofen wieder ersetzt, und hält so ein gleichmäßiges Gemisch stets im Vorrath. In diesem Mischer wird auch die Entschwefelung mit Ferromangan zweckmäßig ausgeführt.

Hier sei auch der sogenannte Hartguß erwähnt, über den A. Ledebur berichtet hat<sup>2)</sup>. In Deutschland hat besonders H. Gruson in Budau sich Verdienste um die Herstellung von Hartguß erworben. Darunter versteht man Gußstücke aus Gußeisen von besondrer Beschaffenheit, welche an der mit der eisernen Form in Berührung gekommenen Oberfläche weiß, hart und gegen

1) Stahl und Eisen 14. 1894 S. 336.

2) Ebendaf. 11. 1891 S. 733.



mechanische Abnutzung widerstandsfähig geworden, im übrigen aber grau, leicht bearbeitbar und nicht besonders spröde sind. Als Rohmaterial wird ein Gemisch von weißem und grauem Roheisen in verschiedenen Mischungsverhältnissen benutzt. Das Einschmelzen erfolgt im Kupolo- oder im Flammofen. Die Hartgußstücke zeigen eine große Uebereinstimmung der Zusammensetzung nämlich 3·50/o C, 0·7 bis 0·80/o Si, 0·40/o P und (was zu hoch ist) 0·1 bis 1·30/o Mn. Schwefel, Arsen, Kupfer und ähnliche schädliche Beimischungen dürfen nur in sehr geringen Beträgen vorhanden sein. Beim Zusammenschmelzen der Roheisensorten, deren Zusammensetzung genau bekannt sein muß, bleibt übrigens nur die Menge des Phosphors unverändert; der Gehalt an Silicium und Mangan verringert sich, während der an Kohlenstoff im Kupoloofen etwas zu, im Flammofen um so mehr abnimmt, je manganärmer der Einsatz war. Hartguß wird hauptsächlich zur Herstellung von Panzerplatten benutzt, dann weiter für Schienen, Eisenbahnräder, Walzen, Ambosse, Steinbrecher, Pochschuhe u. s. w.

Die Roheisensorten bezeichnet man je nach ihrer Verwendungsart als Gießerei-, Bessemer-, Thomas-, Puddelroheisen u. s. w. Das Puddelroheisen darf nicht zu stark verunreinigt sein und keinen höheren Gehalt an Nichteisen haben; im übrigen geben verschiedene Puddelroheisen auch verschiedene Sorten fertigen Puddeleisens. Roheisen für den Bessemerproceß soll arm an Phosphor und Schwefel und von mittlerem Siliciumgehalt (1·6 bis 2·20/o) sein; ebenso empfiehlt sich ein bestimmter Mangan Gehalt (2·5 bis 3·0/o). Thomasroheisen soll 2—3·0/o Phosphor, aber womöglich nicht über 0·30/o Silicium enthalten; Schwefel darf nur sehr wenig, Mangan soll zu 2 bis 3·0/o vorhanden sein u. s. w.

Gewinnung von schmiedbarem Eisen. Ueber die verschiedenen Verfahren zur Gewinnung von Fluß- und Schweiß-eisen ist hier schon ziemlich ausführlich Bericht erstattet worden (Jahrb. 32. 1896 S. 280 bis 300), sodaß wir uns diesmal kurz fassen können. Nach E. F. Dürre weichen die Puddelproceßse immer mehr gegen die Arbeit im Converter zurück ohne jedoch ganz aufgegeben zu sein<sup>1)</sup>. Man bemüht sich namentlich

1) Jahrb. d. Chemie 5. 1895 S. 306.

vielfach, direkt vom Hochofen zu pudbeln, also die Arbeit des Einschmelzens von Roheisen im Kupoloofen zu umgehen. Wie schon erwähnt (S. 303), schaltet man zu diesem Zwecke einen Roheisenmischer zwischen Hoch- und Pudbelofen ein. Auf dem belgischen Hüttenwerke Bonehill zu Hourpes soll sich das Verfahren bewährt haben (Jahrb. 32. 1896 S. 282), indem sich Abkürzung der Pudbelzeit, Verminderung des Abbrandes und Kohlenverbrauchs, wie auch Verbilligung der Luppen herausstellte. Die Herde der Pudbelöfen scheinen sich auch trotz des sehr heiß eintretenden Eisens haltbar zu erweisen. Immerhin werden Zweifel laut, ob sich das Verfahren auf die Dauer wird halten können, so zweifellos es manche günstigen Seiten besitzt<sup>1)</sup>. Statt der sonst üblichen Luppenhämmer wendet man übrigens neuerdings auch Luppenpressen an. B. Meyer beschreibt die Ergebnisse, welche mit einer Kalker dampfhydraulischen Presse erzielt wurden, als überaus günstige; das Material wird dichter und gleichartiger als beim Hämmern<sup>2)</sup>.

Im Allgemeinen wird nach Dürre weit mehr Flußeisen hergestellt, als Schweißeisen, weil sich das Flußeisen für nahezu alle Verwendungsarten durchaus geeignet erwiesen hat, für die man bisher Schweißeisen benutzte. Für Massenerzeugung von Flußeisen kommen die Converterproceße in Anwendung; nur für einzelne besondere Zwecke des Schiffs- und Dampfesselbaues u. s. w. wird der Herdofenproceß benutzt, den Siemens und Martin zuerst angewendet haben. Fast alle Converter werden basisch betrieben; auch im Herdofen ist das basische Verfahren ganz überwiegend.

Was zunächst dem Bessemerproceß anlangt, so hat derselbe nach Malz für Deutschland seine Bedeutung verloren und dem Thomas und Siemens-Martinproceß Platz gemacht; er ist aber der Bahnbrecher für die Flußeisenindustrie gewesen<sup>3)</sup> und in der Form der Kleinbessmerei findet er fortgesetzt noch zu bestimmten Zwecken Anwendung<sup>4)</sup>. Es liegen zunächst Berichte von C. Kern und von R. M. Daalen über das Kleinbessmer-

1) Stahl und Eisen 15. 1895 S. 395, 539.

2) Ebendaf. 17. 1897 S. 257.

3) Ebendaf. S. 392.

4) Ebendaf. 18. 1898 S. 183.

Verfahren von E. Walrand und E. Pégéniscl vor<sup>1)</sup>). Auf den französisch-russischen Werken in St. Petersburg faßt ein Converter 300 kg und wird aus dem Kupoloofen mit Ahresome-Roh-eisen, Eisenschrot und etwas Ferrosilicium beschickt, so daß der Gesamtsiliciumgehalt der Beschickung 3 bis 3·15% beträgt. Der Einsatz wird erst bei mäßiger, dann bei starker Hitze eingeschmolzen, das Ferrosilicium zugefügt und mit dem Nachblasen begonnen. Endlich wird noch etwas Silicospiegel zugegeben und der Wind-druck hierauf etwas gemäßigt. Der Stahl wird nun in roth-glühende Gießlöffel abgelassen, in die man vorher 0·1% Alu-minium geworfen hatte. Dann wird heiß gegossen, wobei der Stahl die Formen gut füllt. Das Endproduct soll 0·25 bis 0·30% C, 0·25% Si, 0·75% Mn, nicht über 0·08% P + S und 0·1 bis 0·15% Cr enthalten; letzteres müßte schon mit der Charge in Form von Chromeisenstein im Gemisch mit  $\frac{1}{4}$ % Kalk einge-führt worden sein; es erhöht die Zähigkeit außerordentlich. Die Kleinbesserei hat den Zweck, in den Stahlformgießereien den Tiegel- und Handguß zu ersetzen. Der Herdofen arbeitet nur bei hohem Einsatz und hoher Chargenzahl befriedigend; dem gegen-über hat das neue Verfahren den Vortheil, bei 300 bis 1500 kg bequem verwendbar zu sein und flüssigeres Metall zu geben. Der Schrotzusatz zum Roheisen kann 50% der Beschickung und mehr ausmachen, ohne daß der Gang der Hitze in der Birne zu sehr beeinträchtigt würde. Die Kleinbesserei kann auch zur Entphosphorung mit basischem Futter betrieben werden; nur muß vor dem Nachblasen etwas Ferrophosphor zugelegt werden. Man erzeugt am besten weichen Flußstahl, doch kann auch weiches Flußeisen erzielt werden. — Eine andere Form der Klein-besserei heißt nach dem Erfinder Tropenas-Proceß und wird von T. Powell und A. Tropenas beschrieben<sup>2)</sup>). Die Converter fassen etwa 2 t; eine solche Anlage befindet sich z. B. bei G. Krautheim in Chemnitz-Altenndorf in Gebrauch. Die Converter sind innen kegelförmig für kleinere und cylindrisch für größere Beschickung. In der Ebene der Drehzapfen sowie am Boden sind Windzuführungen angeordnet, die sich nach innen in

1) Chem. News 73. 1896 p. 111, 179. — Stahl und Eisen 16. 1896 S. 704.

2) Industries and Iron 25. 1898 p. 28.

einer Reihe von eigenthümlich angeordneten Düsen öffnen, die stets in einer Ebene liegen. Ist Roheisen in die Birne gelassen, so wird dieselbe so gestellt, daß die Mündungen der unteren Düsen sich nahe über der Oberfläche des Metalls befinden. Es wird nun geblasen, bis die Kohlenstoffflamme erscheint. Jetzt öffnet man auch die Windkammer der oberen Düsen, so daß Luft in die entweichenden Gase eintritt, diese verbrennend. Es resultirt so eine Zone von hoher Temperatur, die durch Strahlung die Hitze der ganzen Charge bedeutend vermehrt. Sobald die Flamme verschwindet, wird mit Blasen aufgehört. Man hat jetzt extra-weichen Stahl, den man im Converter selbst nachkühlen kann. Dem Oberflächenblasen, wie es hier ausgeübt wird, ist allerdings ein gewisser Eisenverlust durch Verbrennen eigen; aber da der Winddruck nur schwach ist, beträgt die Menge des Abbrands nicht über 1 bis 1.50/0. Dazu kommt der Vortheil dieser Anordnung, daß das Eisen während der ganzen Blasperiode ruhig bleibt, deshalb gasfrei ist und fast nie ausgeworfen wird. Der weichste erzeugte Stahl enthält 99.75 bis 99.80/0 Fe, ist trotzdem leicht gießbar und natürlich hämmerbar. — Endlich berichtet C. Kott über Kleinbessermerei für Stahlform- und Temperguß<sup>1)</sup>, wobei auf das in den Hagener Gußstahlwerken eingeführte (oben geschilderte) Walrand-Legensisel-Verfahren Rücksicht genommen wird. Die Birnen fassen etwa 350 kg Einsatz und besitzen seitliche Luftzuführung und Handdrehvorrichtung. Unmittelbar neben der Birne steht der Kupolofen. Das Eisen muß eine Anfangstemperatur von 1700° haben, welche (da der eingeblasene Wind viel Wärme wegnimmt) durch Verbrennung hauptsächlich von Silicium erhalten wird. Man muß also tiefgraues siliciumhaltiges Roheisen verarbeiten. Die Birnen sind mit saurem Futter versehen und werden nach der deutschen oder heißen Arbeit betrieben (vergl. Jahrb. 32. 1896 S. 285). Es verbrennt also der hohen Temperatur wegen zunächst fast aller Kohlenstoff, worauf man den Siliciumgehalt des Eisens durch Zugabe von Ferro-silicium erhöht. Nun beginnt auch das Silicium zu verbrennen, und die Temperatur steigt. Ist sie hoch genug, so fügt man Ferromangan hinzu und wartet nun, bis der Stahl gasfrei ist, worauf man gießt. Man kommt mit geringer Windpressung

1) Ztschr. d. B. dtsh. Ing. 44. 1900 S. 144.

durch, wenn man die Düsen im Umfange des unteren, stark verengerten Birnenendes anbringt, statt am Boden.

Ueber den Thomas- oder basischen Bessemerproceß, der den Vorzug besitzt, die Verarbeitung phosphorhaltiger Erze zu ermöglichen, ist nichts wesentlich Neues zu berichten. Die außerordentlich wichtige Arbeit des Nachblasens (Jahrb. 32. 1896 S. 288) soll nach A. Brovot durch fortwährende Ermittlung des Eisengehalts der Schlacke während der Arbeit auf den richtigen Verlauf geprüft werden<sup>1)</sup>. Wenn die Nebenbestandtheile in einem gewissen Verhältnisse bleiben, soll übrigens ein Phosphorgehalt von 0.20% im Endproduct keine schlechte Beschaffenheit bedingen. Das zum Thomasiren geeignete Roheisen soll nach Graßmann 1.9 bis 2.70% P, 1.1 bis 2.00% Mn, 0.2 bis 0.50% Si und 3.2 bis 3.6 C enthalten<sup>2)</sup>. Da diese Elemente bei der Arbeit verbrennen, würde sich ein Verlust von 6.4 bis 8.80% ergeben. In Wahrheit beträgt der „Abbrand“ aber 13 bis 170% vom Metalleinsatz. Darunter befinden sich 1.5 bis 3.50% Eisen, die hauptsächlich während des Nachblasens in Eisenoxyd übergegangen sind. Graßmann empfiehlt, diesen Verlust durch Zugabe von Eisenerz auszugleichen. Auf mechanischem Wege gehen während des Blasens etwa weitere 50% vom Metalleinsatz verloren; doch läßt sich auch dieser Verlust durch richtige Arbeit vermindern. Auf die interessanten Mittheilungen von D. Thiel, nach denen der Martinofen weit besser zur Erzeugung einer phosphorsäurereichen Schlacke geeignet wäre, als die basische Bessemerbirne, auch werthvollere Qualität dieser Schlacken erzeuge, kann hier nicht näher eingegangen werden<sup>3)</sup>. Ebenso kann über die umfängliche Arbeit von Ringlöb, die sich mit allen auf den Thomasproceß bezüglichen Angelegenheiten befaßt und u. a. auch die chemische Zusammensetzung von 112 Eisenproben anführt, nicht berichtet werden<sup>4)</sup>. Vielleicht sind aber noch einige Mittheilungen über das Scheibler'sche Verfahren angebracht (vergl. Jahrb. 32. 1896 S. 289), die auf einer Arbeit von E. Schrödter fußen<sup>5)</sup>. Das Scheibler'sche Verfahren (D.R.P.

1) Stahl und Eisen 15. 1895 S. 50.

2) Ebendas. 16. 1896 S. 57.

3) Ebendas. 18. 1898 S. 750.

4) Ebendas. 17. 1897 S. 381.

5) Ztschr. d. B. dtsh. Ing. 39. 1895 S. 75.

34416) ist durch J. Massenez in die Praxis eingeführt worden und weicht vom Thomasverfahren hauptsächlich darin ab, daß von dem für den Proceß erforderlichen Kalkzuschlag anfangs nur 67 bis 75% in die Birne gegeben werden. Es wird nun so lange geblasen, bis die Kohlenstofflinien verschwinden, also fast aller Kohlenstoff und die Hauptmasse des Phosphors verbrannt sind. Nun läßt man die Schlacke (I) ab, giebt den Rest des Kalks bei möglichst hoher Hitze zu, richtet die Birne auf und bläst zu Ende, worauf man die Schlacke (II) ausgießt. Die Analysen ergeben für

	Schlacke (I)	Schlacke (II)
% $P_2O_5$	24 bis 27	15 bis 17
% Fe	5.75 bis 10	17.9 bis 20.7

Da sich auf diese Weise der chemische Vorgang rascher abspielt, wird die Blasezeit verringert. Die Schlacke fällt werthvoller aus; man kann den Schrot vermehren und guten Stahl auch in kaltgehender Periode erzeugen. Die Gesamtmenge des Zuschlags wird auf mindestens  $\frac{2}{3}$  der bisher nöthigen Menge verringert. Das Roheisengewicht der einzelnen Chargen kann höher genommen werden, und der Abbrand wird geringer als bisher. In Folge des heißen Gangs der Charge ist der Stahl sehr dünnflüssig. Die Entphosphorung kann weiter getrieben werden als beim bisherigen Verfahren.

Wir haben nun über den Martinproceß zu berichten, dessen Anwendung eine immer allgemeinere wird. Martinöfen mit 25 Tonnen Einsaß sind nichts seltenes mehr. Dabei scheint sich die Einrichtung von Schönwälder (Jahrb. 32. 1896 S. 291) bewährt zu haben, die in getheilten Regenerationskammern besteht. Der Hauptfortschritt auf diesem Gebiete liegt jedoch in der Einführung des basischen Verfahrens (vergl. Jahrb. 32. 1896 S. 289), über welches von Springorum, von W. Schmidhammer, von D. Thiel und Anderen zum Theil sehr umfängliche neuere Mittheilungen vorliegen<sup>1)</sup>. Eine Neuerung bilden die kippharen Martinöfen, über welche A. B. Head und weiterhin P. Eyermann berichtet haben<sup>2)</sup>.

1) Stahl und Eisen 17. 1897 S. 396, 622, 733.

2) Ebenbas. 19. 1899 S. 536. — 20. 1900 S. 310.

Der kippbare Martinofen ist das fehlende Glied zwischen der Bessmerbirne und dem Martinofen und vereinigt in seinem Aeußeren gewisse Merkmale beider. Sein Vortheil liegt darin, daß man die Schlacke zu jeder Zeit abgießen kann. Das Abstichloch liegt nämlich über der Oberfläche des flüssigen Metalls und braucht daher nur soweit geschlossen (also nicht fest vermauert) zu werden, daß der Luftzutritt verhindert wird. Durch Oeffnen und Schließen des Abstichlochs kann in Folge dessen keine Beschädigung herbeigeführt werden, was die Lebensdauer des Ofens verlängert. Allerdings tritt während des Kippens kalte Luft ein, was aber vortheilhaft ist, da sie erkältend auf die flüssige Schlacke einwirkt. Das Eisen läßt sich ferner aus diesem Ofen ganz vollständig ausgießen. Der Abstich der Chargen kann immer im rechten Augenblicke erfolgen; auch läßt sich der Ofen sofort zurückkippen, falls irgend eine Störung dies nöthig erscheinen läßt. Der Kippofen eignet sich vorzüglich dazu, ein Bad von einem sauren in einen basischen Ofen überzuführen, und umgekehrt. Nachtheile der Einrichtung sind der hohe Preis dieser Ofen und die Einwirkung der kalten Luft auf das Mangan, welches verbrennt. Man muß daher in der Gussform nachmals noch das fehlende Mangan zusetzen. — Nach Eyermann ist auf dem Pencond-Eisenwerke ein solcher kippbarer Ofen für 100 t Einsatz in ununterbrochenem Betriebe. Für deutsche Verhältnisse, namentlich Stahlformgießereien, eignen sich aber 4 bis 10 t Ofen besser. Eine besondere Art eines solchen kippbaren Martinofens bildet der Verbundofen, der Bessmer-, Thomas- und Martinproceß in seinem Betriebe verbinden soll. Er gleicht in Gestalt und Einrichtung den Roheisenmischern und ist außen in Eisen construiert, innen mit vier gewölbten Mauern ausgefüttert von denen zwei als Herdböden dienen. Der seitliche schmälere Herd ist wie ein Converter mit Düsen ausgerüstet; der ganze Ofen läuft auf Rollen. Soll flüssiges Roheisen verblasen werden, so kippt man den Ofen dergestalt, daß der schmälere, düsenführende Herd zum Boden wird, und bläst nun überhitzten Wind ein, so daß Phosphor und Silicium verbrennen. Im richtigen Augenblicke wird der Ofen so gedreht, daß das Eisen auf den zweiten Herd gelangt, der nun als Boden dient. Nach dem Abstellen des Windes beginnt das Martinisiren; die Schlacke wird während des Betriebs nach Bedarf abgezogen. — Ein besondrer Betrieb des Martinofens ist

von E. Bertrand und D. Thiel angegeben worden (DAP. 80275) <sup>1)</sup>. Hierbei sind mehrere Defen etagenartig über einander angeordnet, von denen jeder eine bestimmte Arbeit übernimmt, z. B. der eine die Entkohlung, der andere die Entfernung des Siliciums, der dritte die Entphosphorung u. s. w. Die Ladungen der höher gelegenen Defen, werden dem nächst tiefer liegenden zugeführt. Es wird hierdurch die lange Dauer der Chargen vermieden, die bei hohem Roheiseneinsatz durch das lange Frischen nöthig wird und auch eine rasche Abnutzung des Herds zur Folge hat. Das Verfahren ist namentlich da von Vortheil, wo die Rohmaterialien zu wenig Phosphor zum Thomastiren und zu viel zum Bessern enthalten, und wo Schrot im Preise zu hoch steht. Auch gestattet der Bertrand-Thiel-Proceß vortheilhafte Arbeit mit flüssigem Roheisen; der Wärmeverbrauch dürfte allerdings bei diesem Verfahren ziemlich groß sein. — Endlich muß hier noch der continuirliche Siemens-Martinproceß von B. Talbot erwähnt werden <sup>2)</sup>. Derselbe wird in zwei kippbaren Martinöfen ausgeführt und beruht darauf, daß man einerseits zu einem Stahlbad geschmolzenes Roheisen, gereinigtes Eisen und Walzencinder hinzufügt (um die Schlacke anzureichern), andererseits wieder entsprechende Mengen von Stahl und solchen Schlacken, deren Drydationsfähigkeit erschöpft ist, abgießt. Hochbasische eisenhaltige Schlacke (etwa 30% Fe) wird eingeschmolzen und flüssiges Roheisen zugelassen (oder auch in schon erwähnter Weise durch Einschmelzen von Walzencinder, Eisenerz und Kalkstein gebildet). Silicium, Kohle und Phosphor werden dem Eisen entzogen, während die eisenreiche Schlacke umgekehrt ungefähr die Hälfte ihres Eisens abgegeben hat und etwa die doppelte Menge Kieselsäure enthält wie vorher. Man läßt nun von der Schlacke einen Theil ab, fügt Schlackenmaterial, dann Eisen hinzu und fährt so abwechselnd fort bis der Ofen gefüllt ist. Dann wird der Ofen so gekippt, daß aus dem Abstich nur reiner Stahl ausfließt. Man läßt jedoch einen Betrag davon im Herde zurück, der als Bad für die neue Charge dient. Der Haupttheil des chemischen Vorgangs bei diesem Proceße dürfte durch die Gleichung  $3\text{Si} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$  wiederzugeben sein. Die Um-

1) Stahl und Eisen 15. 1895 S. 427. — 17. 1897 S. 403.

2) Iron 41. 1893 p. 361. — Stahl u. Eisen 20. 1890 S. 263.



wandlung von weißem Roheisen in Stahl dauert nach dem Talbot-verfahren 3 bis 4 Stunden; die Temperatur im Ofen ist keinen Schwankungen unterworfen.

Von den bisher angewendeten Verfahren zur Rohlung von Flußeisen hat sich nach H. Wedding das des Werks Düdelingen in Luxemburg am besten bewährt (vergl. Jahrb. 32. 1896 S. 294)<sup>1)</sup>. Es wird hierbei aus gelöschtem Kalk entwundenes Wasser als Mittel zum Umrühren benutzt und gleichzeitig das Flußeisen entgast. Blöcke von sehr verschiedenem Kohlenstoffgehalt fallen doch gleichmäßig und dicht aus. Auch kann man den gewünschten Kohlenstoff ohne zu hohen Mangan-gehalt erzielen. Es ist auch versucht worden, statt der Gemische von Kohle und gelöschtem Kalk Calciumcarbid dabei zu verwenden; diese Versuche sind aber vollständig mißglückt.

Die Eisengießereien für Qualitätseisen und Feinguß bedienen sich vorläufig noch immer der Tiegelerschmelzung, weil große Kupoloöfen den Anforderungen für Feinguß nicht entsprechen. Das soll dagegen der Kupoloöfen von K. Baumann thun, der sammt Vorwärmer auf Rädern läuft und aus eigentlichem Tiegelofen, der kippbar ist, und abnehmbarem Vorwärmer besteht<sup>2)</sup>. Man kann in Zeitabständen von je 10 bis 15 Min. je 100 kg Einsatz vollständig niederschmelzen und abstechen. Der Tiegel steht in der Mitte des Feuerungsmaterials, dessen Flammen und heiße Gase den als Einfülltrichter dienenden Vorwärmer durchstreichen.

Ueber die Vorgänge beim Härten des Stahls hat namentlich G. Charpy gearbeitet (vgl. Jahrb. 32. 1896 S. 305), über dessen Mittheilungen A. Ledebur berichtet<sup>3)</sup>. Durch die Härtung (plötzliche Abkühlung des glühenden Stahls durch Eintauchen in Wasser u. s. w.) werden gewisse, bei langsamer Abkühlung sich vollziehende chemisch-physikalische Veränderungen des Metalls verhindert, und der Gleichgewichtszustand im Eisen erfährt eine Störung. Beträgt der Kohlenstoffgehalt nicht mehr als 0.40%, so kommen die folgenden Umformungen in Frage: (1) Carbidkohle geht in Härtungskohle über; (2) die kristallinische

1) Stahl u. Eisen 15. 1895 S. 570. — Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 54. 1895 S. 274.

2) Stahl u. Eisen 18. 1898 S. 550.

3) Ebenbas. 15. 1895 S. 459, 745. 943.

Structur des Eisens wird verändert; (3) die krystallinische Beschaffenheit des Eisens ändert sich unter Wärmeentwicklung und Modificirung des magnetischen Verhaltens. — Alle Stahlsorten, die nicht über 10% fremde Metalle enthalten, werden unter 7000 nicht gehärtet, doch ist auch eine stärkere Erhitzung als auf 750 bis 8000 nutzlos und mitunter schädlich. — Nach Howe sind zwei Theorien der Härtung möglich: (1) die allotropische Theorie nach der  $\beta$ -Eisen die Ursache der Härtung bildet und der Kohlenstoffgehalt nur insofern eine Rolle spielt, als er den Uebergang des harten  $\beta$ -Eisens in weiches  $\alpha$ -Eisen beim Erkalten erschwert; und (2) die carboallotropische Theorie, nach welcher die Härtung der schon erwähnten Modificirung des Eisens, aber auch dem Zurückbleiben einer Verbindung von  $\beta$ -Eisen mit Härtungskohle zuzuschreiben ist, welche dem Stahl seine besondern Eigenschaften verleiht. — Nach A. Ledebur kann übrigens auch die mechanische Bearbeitung unter gewissen Umständen noch nicht näher bekannter Art eine Umwandlung der Kohlenstoffformen veranlassen oder begünstigen. — Leva t empfiehlt zum Härten von Gußstahl statt des Wassers eine schwache Lösung von Carbonsäure, da hierbei ein vorzüglicher weicher gehärteter Stahl erhalten werde<sup>1)</sup>. — Die doppelte Härtung von Stahl hat A. Godeaux studirt<sup>2)</sup>. Der Stahl wird zunächst in gewöhnlicher Weise gehärtet und dann nochmals auf weniger hohe Temperatur gebracht (angelassen) und wiederum abgelöscht. Hierdurch werden Elasticitätsgrenze und Bruchfestigkeit gesteigert, die Dehnung erfährt aber Verminderung. Besonders guten Erfolg erzielt man mit mittelhartem Stahl. Einige weitere auf das Härten bezügliche Mittheilungen finden sich im folgenden Abschnitte verstreut vor. Hier sei nur noch erwähnt, daß es unrichtig ist, die Anlauffarben des Stahls als Maßstab für seine Härte anzusehen; denn da spielen die Dauer der Erhitzung und die chemische Natur des Stahls eine stark modificirende Rolle<sup>3)</sup>. Gehärteter und ungehärteter Stahl zeigen verschiedene Anlauffarben; selbst die Gestalt der Körper ist nicht ohne Einfluß. Immerhin zeigen unter sonst gleichen Umständen Stücke von verschiedener Härte verschiedene Anlauffarbe, so daß das härtere

1) Compt. Rend. 123. 1896 p. 945.

2) Stahl u. Eisen 17. 1897 S. 49.

3) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 49. 1890 S. 397.

Stück in der Färbung nachbleibt. Die normale Reihenfolge der Anlauffarben ist: blaßgelb, hellgelb, dunkelgelb, orange, purpurfarben, violett, dunkelblau, hellblau und meergrün. Diese Farbenfolge wiederholt sich bei fortgesetztem Erhitzen einige male, wird aber mehr und mehr von grauer Schattirung.

Fremde Elemente im Eisen und ihr Einfluß auf die Eigenschaften des Metalls. Nach Osmond lassen sich die Fremdkörper, deren Einwirkung auf Eisen bekannt ist, nach ihrem Atomvolumen in zwei Reihen bringen (die eingeklammerten Zahlen bedeuten das Atomvolumen): I. C (3·6), B (4·1), Ni (6·7), Mn (6·9), Cu (7·1), Fe (7·2) und II. Cr (7·7), W (9·6), Si (11·2), As (13·2), P (13·5), S (15·7)<sup>1)</sup>. Die Glieder der ersten Reihe verzögern unter sonst gleichen Umständen während der Abkühlung des Metalls die Veränderung des harten Eisens in weiches und des Härtungskohlenstoffs in Carbidkohlenstoff (vergl. Jahrb. 32. 1896 S. 300. 305). Bei gleicher Abkühlungsgeschwindigkeit sind sie daher bestrebt, im abgekühlten Eisen oder Stahl den Gehalt an hartem Eisen und damit die Härte des Eisens zu erhöhen. Die Glieder der zweiten Reihe suchen während der Abkühlung die Umwandlung des Eisens in den normalen Zustand des reinen Eisens zu befördern; sie beschleunigen beim Abkühlen die Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff und suchen das Eisen bei hohen Temperaturen im weichen Zustand zu erhalten, noch mehr im abgekühlten Metalle. Allerdings erhöhen einige dieser Stoffe die absolute Festigkeit und Härte in Folge ihrer individuellen Eigenschaften oder der Eigenschaften ihrer Verbindungen mit Eisen, nicht aber, weil sie den Gehalt an hartem Eisen vergrößern. Fremdkörper mit niedrigerem Atomvolumen als 7·5 suchen also das Eisen in die besondere Molekularform überzuführen oder darin zu erhalten, in welcher es selbst sein niedrigstes Atomvolumen besitzt, während solche mit höherem Atomvolumen die umgekehrte Wirkung ausüben. — Wird kohlenstoffhaltiges Eisen einer gleichmäßig fortschreitenden Abkühlung unterworfen, so zeigt es hierbei nicht gleichmäßige Temperaturerniedrigung, sondern vielmehr mehrere Haltpunkte, die Osmond als kritische Punkte bezeichnet (vergl. Jahrb. 32. 1896 S. 301). Beim Erhitzen des Eisens findet an

1) Bergz. u. Hüttenm.-Ztg. 49. 1890 S. 411. 438.

den kritischen Punkten ebenfalls ein Halten der Temperatursteigerung statt. Für sehr weiches Flußeisen, das auf  $1000^{\circ}$  erhitzt wurde, sollen nach A. Ledebur diese Punkte bei  $850^{\circ}$ ,  $750^{\circ}$  und  $650^{\circ}$  liegen <sup>1)</sup>. Bei  $750^{\circ}$  verschwindet die Empfindlichkeit für Magnetismus beim Erhitzen, kehrt wieder bei der Abkühlung. Bei  $650^{\circ}$  bildet sich das Eisencarbid  $\text{Fe}_3\text{C}$ , während bei den beiden andren Punkten allotropische Zustände des Eisens angenommen werden: unter  $750^{\circ}$  das  $\alpha$ -Eisen, zwischen  $750$  und  $850^{\circ}$  das  $\beta$ - und über  $850^{\circ}$  das  $\gamma$ -Eisen. Das  $\alpha$ -Eisen soll weich, das  $\beta$ -Eisen hart sein und die Härtung des Eisens durch Abschrecken auf der Verhinderung des Uebergangs von  $\beta$  in  $\alpha$ -Eisen beruhen. J. D. Arnold stellte fest, daß der untere kritische Punkt durch Si, Cr, As, P, S, Al, W, Mn beim Erhitzen erhöht, durch Si, As, P, Cr beim Abkühlen ebenfalls erhöht, durch W, Mn, Ni dagegen beim Abkühlen erniedrigt werde. Der zweite kritische Punkt wird durch Fremdkörper wenig beeinflusst (nur P erniedrigt ihn etwas); dagegen wird der obere kritische Punkt bei Gegenwart von Mn, Cr, Ni, Cr erniedrigt, durch Si, Al, P, As überhaupt gänzlich zum Verschwinden gebracht. Daraus schließt Arnold, daß die sog. kritischen Punkte mit besonderer Allotropie des Eisens oder dem Atomvolumen der Beimischungen nichts zu thun haben, vielmehr auf innere chemische Vorgänge und Gefügenderungen zurückzuführen sind. R. A. Hadfield fand weiter, daß die Ursache des Magnetismus von Manganstahl nur in Bildung und Zerfall gewisser Carbide zu suchen sei und keineswegs in der Existenz eines  $\beta$ -Eisens. Sprechen die Arbeiten von Arnold und Hadfield in vieler Beziehung gegen die Osmond'schen Anschauungen, so scheint G. Charpy daran festzuhalten <sup>2)</sup>. Nach ihm kann die Umwandlung des  $\alpha$  in  $\beta$ -Eisen durch genügende Erhitzung und darauf folgende plötzliche Abkühlung ebenso wie durch dauernde Deformirung in der Kälte erreicht werden. Aber man kann nicht behaupten, daß diese Umwandlung die Ursache der Härtung des Stahls sei. Charpy unterscheidet die Punkte  $a_1 : 690-770^{\circ}$ , wobei Härtevermehrung eintritt;  $a_2 : 740^{\circ}$ , wobei  $\alpha$  in  $\beta$ -Eisen übergehen soll, und  $a_3 : 860^{\circ}$ , wobei eine zweite Umwandlung des Eisens stattfindet,

1) Stahl u. Eisen 14. 1894 S. 477, 523.

2) Compt. Rend. 117. 1893 p. 850. — 118. 1894 p. 418 868, 1258. — 119. 1894 p. 737.

die besonders die magnetischen Eigenschaften verändert. F. Dsmond unterscheidet auf Grund seiner Theorie drei Stahlarten: (1) weichen Stahl, kritischer Punkt über  $400^{\circ}$ ,  $\alpha$ -Eisen, magnetisch, jedoch wenig oder gar nicht magnetisch polar, (2) harter Stahl, Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eisen, magnetisch und magnetisch polar, und (3) schwer in der Kälte verarbeitbarer Stahl von geringer Härte,  $\gamma$ -Eisen, nicht magnetisch <sup>1)</sup>.

Besonders wichtig scheint für eine richtige Einsicht in das Wesen der technisch verwendeten Eisensorten die Betrachtung derselben als erstarrter Lösungen zu werden. Diese Lösungstheorie von Eisen und Stahl ist jederzeit von A. Ledebur vertreten und neuerdings besonders von H. Jüptner von Jonstorff angenommen und ausgebaut worden <sup>2)</sup>. Die verschiedenen Eisensorten sind als Legierungen und diese wiederum als erstarrte Lösungen aufzufassen, so daß also auch die Gesetze der Lösungen (siehe S. 225 bis 245) dafür gelten. Besonders sind diese Anschauungen durch die mikroskopische Analyse des Eisens bestätigt worden, die von F. Dsmond <sup>3)</sup> (vgl. Jahrb. 32. 1896 S. 307) hervorragende Ausbildung erfahren hat und einen Theil der Metallographie bildet. Hierunter versteht man die Beschreibung des Gefüges der Metalle und ihrer Legierungen, und es wird dieser neue Zweig der Wissenschaft von Dsmond ganz medicinisch in anatomische, biologische und pathologische Metallographie eingetheilt. Einen guten Ueberblick über das, was die Metallographie des Eisens bis jetzt geleistet hat, giebt E. Heyn im dritten Kapitel seiner umfanglichen Arbeit über den gegenwärtigen Stand der Metallographie <sup>4)</sup>. Das Eisen besteht aus abgegrenzten Körnern eines Gefügebestandtheils, den man Ferrit genannt hat und der als kristallisiert anzusehen ist. Je langsamer sich diese Kristalle haben ausbilden können, desto größer sind sie natürlich geworden. In Eisensorten mit 0.8 bis 1% Kohlenstoff tritt dann als zweiter Gefügebestandtheil der Cementit hinzu, ein kristallisiertes Carbid von der Formel  $\text{Fe}_3\text{C}$ . War Ferrit weich, so ist Cementit hart, und zwischen beiden der Härte nach steht der sog. Perlit, der

1) Bull. Soc. Enc. 95. 1896 p. 735.

2) Stahl u. Eisen 18. 1898 S. 506, 552, 616, 1039.

3) Ebendaf. 15. 1895 S. 954. — 17. 1897 S. 904.

4) Ztschr. d. V. dtsh. Ing. 44. 1900 S. 137, 175, insbes. S. 142.

jedoch aus gekrümmten parallelen Blättchen der beiden andren Eisenbestandtheile in abwechselnder Folge zusammengesetzt und also kein einheitlicher Körper ist. Auch kann an der Perlitbildung der Sorbit theilgeiligt sein (so genannt nach Sorby, dem Begründer der Metallographie), auf den hier nicht weiter einzugehen ist. Schreckt man die perlithaltigen Eisensorten über  $700^{\circ}$  ab, so verschwindet der Perlit und der (nach Martens benannte) Martensit tritt an seine Stelle. Derselbe besteht aus feinen Nadeln, die sich nach zwei oder drei Richtungen häufig schneiden. Derselbe ist am härtesten in Stahl mit 0·8 bis 1% C, wechselt aber sehr mit der Härte. Selbst kohlenstoffarme Eisensorten können ausschließlich aus Martensit bestehen, wenn sie bei hoher Temperatur abgeschreckt wurden. Der Martensit ist wahrscheinlich eine feste Lösung von Kohlenstoff oder dem Carbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  in Eisen. Weitere Gefügebestandtheile von bekannter Beschaffenheit sind Graphit und Temperkohle, minder wichtige Austenit und Troostit. — Nicht abgeschrecktes Eisen mit weniger als 0·8% C besteht nur aus Ferrit, wenn sehr wenig, aus Ferrit und Perlit, wenn mehr C vorhanden ist. Die Menge des Perlits wächst mit dem Kohlenstoffgehalt, während die Menge des Ferrits gleichzeitig abnimmt. Wird solches Eisen über  $770^{\circ}$  abgeschreckt, so besteht es ebenfalls nur aus Ferrit, wenn es kohlenstoffarm war, sonst aus Ferrit und Martensit. Nicht abgeschrecktes Eisen von 0·8 bis 1% Kohlenstoffgehalt besteht aus Perlit, im abgeschreckten Zustande aus Martensit; bei mehr als 1% tritt in beiden Fällen Cementit hinzu.

Besprechen wir nun zunächst den Kohlenstoff im Eisen noch etwas näher, so muß daran erinnert werden, daß das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff nach H. v. Jüptner durch Mn und Cr erhöht, durch die meisten Metalloide, auch durch Sr und Al herabgedrückt wird <sup>1)</sup>. Reines Eisen nimmt nach J. Parry höchstens 4·63% C auf, was einem Carbid  $\text{Fe}_{22}\text{C}_5$  entsprechen würde. Mangan hat die Fähigkeit 7·75 und Chrom 11·6% C aufzunehmen, wobei die Carbide  $\text{Mn}_{23}\text{C}_{10}$  und  $\text{Cr}_2\text{C}$  entstünden. Daß Silicium und Schwefel die Fähigkeit, Kohlenstoff aufzunehmen, beim Eisen schwächen, beruht wohl auf Substitution des C durch Si und S, wobei vielleicht

1) Chem. Centralbl. 1896<sup>2</sup> S. 653.

ringförmige Verbindungen entstehen. Nach Wedding enthält Roheisen 2 bis 5, Schmiedeeisen 0·05 bis 0·5, härthbarer Stahl 0·5 bis 1·75% C<sup>1)</sup>. Der gebundene Kohlenstoff tritt nach A. Ledebur als Härtungs- oder als Carbidkohle auf<sup>2)</sup>. Die Härtungskohle ist mit der Grundmasse des Eisens gleichmäßig legirt und bewirkt Härte, Festigkeit und Sprödigkeit. Die Carbidkohle ist dagegen mit Eisen legirt vorhanden, und zwar im Verhältnisse 7·2% C : 92·8% Fe. Das Carbid ist dann gleichfalls durch die Masse vertheilt und zwar aberartig. Bei grauem Roheisen tritt freier Kohlenstoff in Form des Graphits hinzu, der aber ebensowenig wie das Carbid gleichmäßig in der Masse vorhanden ist. Während Carbid und Graphit nur örtlich wirken können, wird die Härtungskohle von ausschlaggebendem Einflusse auf das Gesamtverhalten des Eisens sein. Insbesondere den Einfluß des Graphits im Eisen hat H. Moissan studirt und ist zu dem Schluß gekommen, daß dessen Reinheit und Widerstandsfähigkeit gegen oxydirende Agentien mit der Temperatur wächst, bei der er sich gebildet hat<sup>3)</sup>. Auch J. D. Arnold hat die Rolle des Kohlenstoffs im Stahl studirt<sup>4)</sup>. Nach ihm besteht Stahl aus Krystallen von reinem Eisen, Krystallen eines Subcarbids  $\text{Fe}_{10}\text{C}$  und dem normalen Carbid  $\text{Fe}_3\text{C}$ , das im normalen Stahl Körnchen oder unbestimmte Streifen bildet; im gehärteten Stahl soll sich auch ein weiteres Subcarbid  $\text{Fe}_{24}\text{C}$  vorfinden, das bei 400° in  $\text{Fe}_7\text{C}$  und Eisen zerfällt. Endlich wäre Graphit als Stahlbestandtheil zu nennen. Stahlorten mit weniger als 0·89% C sind ungesättigt. Wir haben uns zu denken, daß sich bei hoher Temperatur eine Mischung von Eisen und Kohle bildet, die bei der Abkühlung in Eisen und ein sehr hartes, kohlenstoffreiches Carbid übergeht. Dagegen kann der Kohlenstoff bei hoher Temperatur im Eisen nicht in Form der Lösung vorhanden sein. Vielmehr ist er beim Sättigungspunkte (0·89% C) ganz mit Eisen zu  $\text{Fe}_{24}\text{C}$  verbunden. Macht man nun kohlenstoffreicher, so findet die Reaction  $\text{Fe}_{24}\text{C} + 7\text{C} = 8\text{Fe}_3\text{C}$  theilweise statt, und die Masse besteht jetzt aus einem Gemisch der beiden Carbide. — Das

1) Stahl u. Eisen 13. 1893 S. 567.

2) Ebendas. 11. 1891 S. 294.

3) Compt. Rend. 119. 1894 p. 1245.

4) Bull. Soc. Enc. 95. 1896 p. 97.

Carbid des geglühten Stahls ist nach F. Mylius, F. Förster und G. Schöne als  $(\text{Fe}_3\text{C})_n$  aufzufassen und bildet weiße glänzende, mitunter ziemlich lange Nadeln und Blättchen, die durch Salzsäure langsam unter chemischer Einwirkung gelöst werden <sup>1)</sup>. In der Schmelztemperatur ist es nicht beständig und giebt daher bei derselben wahrscheinlich Veranlassungen zu Reaktionen mit benachbarten Eisentheilen. Hierbei entstehen dann neue Verbindungen, die im gehärteten Stahl eine gewisse Rolle spielen. Ganz ähnlich beschreibt auch E. D. Campbell ein aus Temperstahl gewonnenes reines Eisencarbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  als hell stahlgrau Pulver, das aus mikroskopischen Blättchen besteht <sup>2)</sup>. In heißer Salzsäure löst sich das Carbid, wobei sich Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe entwickeln, unter letzteren Aethan und Butylen; aber 40% des Gesamtkohlenstoffs entweichen nicht in Gasform, sondern scheinen in Form eines flüssigen Kohlenwasserstoffs zurückgehalten zu werden; Kohlenstoffabscheidung findet nicht statt. Zu bemerken ist, daß man den Kohlenstoff des Cementits  $\text{Fe}_3\text{C}$  auch Carbidkohle, den des Martensits auch Härtungskohle nennt <sup>3)</sup>. Den Cementit hat H. Moissan synthetisch hergestellt, indem er reines Eisen mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen auf 3000° erhitzte und dann das Ganze plötzlich abkühlte <sup>4)</sup>. Die Kryställchen von  $\text{Fe}_3\text{C}$  waren glänzend weiß und besaßen  $D = 7.07$ . Nach H. v. Sjöptner enthalten Eisen und Stahl je nach dem Kohlenstoffgehalt und der Temperatur verschiedene polymere Carbide  $(\text{Fe}_3\text{C})_n$ , und zwar sind die in höherer Temperatur gebildeten Carbide, die sich durch plötzliche Kühlung fixiren lassen, einfacher zusammengesetzt, als die in niedrigerer Temperatur gebildeten oder bei langsamer Abkühlung hinterbliebenen. Bei hoher Temperatur, also auch bei gehärtetem Stahl, wächst mit dem Kohlenstoffgehalte das Molekulargewicht des gelösten Carbids, falls der Stahl nicht mehr als 1% C enthält. Eisen mit 4.30% C hat den festen Erstarrungspunkt 1130°; jede andre Eisenkohlenstofflegirung besitzt dagegen zwei deutlich unterscheidbare Erstarrungspunkte; der höhere entspricht bei kohlenstoffärmerer Legirung der Ausscheidung von festem Eisen, bei kohlen-

1) Berl. Ber. 29. 1896 S. 2991.

2) Chem. Centralblatt 1897<sup>1</sup> S. 157.

3) Stahl u. Eisen 17. 1897 S. 573.

4) Compt. Rend. 124. 1897 p. 716.



stoffreicherer der Graphitabscheidung. Der untere Erstarrungspunkt gehört dagegen der Normallegirung an (der mit 4·3% C), die man eutektische Legirung nennt. Bei höchsten Temperaturen (bis 1600°) und niedrigem Kohlenstoffgehalt (bis 2%) bestehen die im Eisen gelösten Kohlenstoffmoleküle aus je 2 Atomen; mit sinkender Temperatur und wachsendem Kohlenstoffgehalt gesellen sich immer mehr dreiatomige Moleküle hinzu. — Daß man das Eisen auch mit Diamant carburiren kann, hat F. Osmond bewiesen<sup>1)</sup>. Etwa von 1100° ab wird Diamant rasch und vollständig aufgelöst, verwandelt sich aber hierbei in andere Kohlenstoffmodifikationen. Interessant ist es nun, daß umgekehrt L. Frank wirkliche Diamanten im Stahl aufgefunden hat<sup>2)</sup>. Fast alle Eisensorten enthalten größere oder kleinere Mengen von krystallisiertem durchsichtigem Kohlenstoff, der sich allerdings nur mikroskopisch nachweisen läßt. Ungehämmerte und ungewalzte Stahlsorten liefern deutliche Diamantoctaëder, gehämmerte und gewalzte dagegen größtentheils scharfe Diamantsplitter. Der Reichthum an Diamant im Stahl wächst mit der Temperatur, bei welcher er hergestellt wurde. Der größte bis jetzt erhaltene Diamant dieser Art entstammt einem Hochofenproduct, das bei einer Ausbesserung an Gestell und Herd des Ofens III der Gesellschaft Metz u. Co. in Esch a. d. Alzette (Luxemburg) gefunden wurde, und erhielt den Namen „Stein von Luxemburg“. Er bildete ein vollkommenes Octaëder, das leider beim Präpariren zersprungen ist, wie denn überhaupt die Stahldiamanten äußerst spröde sind. Sie dürften als Sublimationsproducte aufzufassen sein und sehr bedeutend auf die Härte des Stahls einwirken.

Ueber das Silicium im Eisen ist schon zweimal berichtet worden (Jahrb. 23. 1887 S. 321. — 28. 1892 S. 306). Im allgemeinen verdrängt, wie H. Moissan von neuem nachgewiesen hat, das Silicium den Kohlenstoff des grauen wie weißen Roheisens unter Abscheidung desselben als Graphit und Bildung von Eisensilicid<sup>3)</sup>. Die flüssigen Eisensorten verhalten sich dabei wie wässrige Lösungen, aus denen irgend ein Reagens den gelösten Körper niederschlägt. Auch hier gilt die Regel, daß die

1) Compt. Rend. 112. 1891 p. 578.

2) Stahl u. Eisen 16. 1896 S. 585. — 17. 1897 S. 449, 1063.

3) Compt. Rend. 119. 1894 p. 1172.

Kohlenstoffausscheidung nur so lange vorschreitet, bis zwischen Silicid und Carbid Gleichgewichtszustand eingetreten ist, dessen Bedingungen sich mit der Temperatur und den sonstigen Fremdkörpern im Eisen ändern. — Wenn der Siliciumgehalt des Roheisens 5% übersteigt, so führt es den Namen Ferrosilicium. Nach E. Donath und M. Haßig beträgt der höchste Siliciumgehalt dieses Products 15 bis 16%<sup>1)</sup>. Der Kohlenstoff scheint im Ferrosilicium wenigstens theilweise als Siliciumcarbid vorhanden zu sein, möglicher Weise auch als Eisensiliciumcarbid. Der nicht gebundene Kohlenstoff ist als Graphit vertheilt. Das Siliciumcarbid ist übrigens in der Stahlfabrikation zur Verwendung gelangt (zuerst 1893 dann 1894) durch F. Fürmann (über SiC vgl. Jahrb. 30. 1894 S. 257). Nach F. J. Tone löst sich Siliciumcarbid leicht in flüssigen Eisensorten und wirkt darin reducirend und silicirend<sup>2)</sup>. Das Präparat muß aber frei von Phosphor und Schwefel sein und soll in Form von Bricketts oder in großen Stücken entweder mit der Beschickung oder beim Abstich zugesetzt werden. Da es eine endothermische Verbindung ist, muß es bei seiner Einwirkung eigentlich eine Temperaturerniedrigung herbeiführen; das Gegentheil wird aber behauptet. Große Aussicht auf häufigere Verwendung hat das Siliciumcarbid aber nicht, da es zu theuer ist (3 Mk. für 1 kg).

Ein Voreisen mit 4—5% Bor, hat H. N. Warren durch Reduction von Ferroborat mit Kohle hergestellt, welches so hart sein soll, daß es Glas ritzt<sup>3)</sup>. Ausführlicher hat, wie schon berichtet (S. 292) Moissan über die Verbindung BFe abgehandelt<sup>4)</sup>. In Gemeinschaft mit G. Charpy hat er dann Voreisen mit 10% B zu außerordentlich weichem, geschmolzenen Stahl zugesetzt und so einen Vorstahl erhalten, der 0.58% B, 0.17% C, 0.3% Mn und Spuren von Si, P, S u. s. w. enthielt. Das Bor verleiht zwar dem Stahl die Härte, aber erhöht gleichzeitig seine Bruchfestigkeit, wodurch sich sein Einfluß deutlich von dem des Kohlenstoffs unterscheidet. Die Einwirkung von Bor auf Gußeisen zeigt sich bei 8 bis 9% B in Ausscheidung von

1) Stahl u. Eisen 17. 1897 S. 670.

2) Ebenbas. 20. 1900 S. 207.

3) Chem. News 68. 1893 p. 200.

4) Compt. Rend. 120. 1895 p. 130, 173. — Bull. Soc. Chim.

[3] 13. 1895 p. 811, 953.

Eisencarbidkristallen und also Abnahme des Kohlenstoffgehalts (von 3.18 auf 0.27<sup>0</sup>/<sub>0</sub>); gegenüber Eisenoxyd im Gußeisen verhielt sich Vor ganz wie Mangan.

Der Sauerstoffgehalt im Schmiedeeisen darf nach P. Gladky 0.25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nicht übersteigen, was 1.14<sup>0</sup>/<sub>0</sub> FeO entsprechen würde; aber auch diese kleine Menge von Oxydul bedingt bereits Rothbruch<sup>1)</sup>. Hauptsächlich ist die schädliche Einwirkung des Sauerstoffs in Frisch- und Puddeleisen zu bemerken, in denen der Gehalt an O meist auch höher ist, als im Flußeisen. Der schädliche Einfluß des Sauerstoffs gleicht fast ganz dem des Schwefels, mit dem Sauerstoff auch vergesellschaftet auftreten kann. A. Ledebur bemerkt hierzu, daß man keinen Beweis dafür besitze, daß der Sauerstoff in Form des Oxyduls im Eisen enthalten sei, während Gladky meint, es könne doch wohl kaum an eine andre Verbindungsform gedacht werden. Uebrigens sei das Oxydul im Flußeisen viel gleichmäßiger vertheilt als im Schweißeisen und in weichem Schweißeisen viel reichlicher vorhanden als im Flußeisen.

Nach J. W. C. Cabot hat der Schwefel im Stahl die Wirkung, daß große Mengen Kohlenstoff in gebundene Form übergeführt werden und daß dieser Kohlenstoff nun vom Sauerstoff des Gebläsewinds u. s. w. oxydirt wird<sup>2)</sup>. Hieraus soll es sich erklären, warum der Stahl, der aus dem Hochofen entstammendem Roheisen in der Bessemerbirne gewonnen wurde, beim Gießen sehr stark steigt. Er ist nämlich schwefelärmer als der Bessemerstahl, welcher aus dem Cupoloofen entstammendem Eisen hergestellt wurde, in welchem das Eisen aus den Roß Schwefel aufnimmt. — Der Schwefel im Formguß verdrängt nach Keop Kohlenstoff und Silicium, vermindert die Widerstandsfähigkeit des Gußes und hat sonst nachtheilige Wirkungen<sup>3)</sup>. Doch gilt dies nur für hohen Schwefelgehalt, während der den Roß entstammende Betrag an Schwefel unbedenklich sein soll. — Ueber die Rolle des Schwefels bei der Flußeisenerzeugung berichtete F. Stille<sup>4)</sup>, und zwar beziehen sich seine

1) Berg- und Hüttenm.-Ztg. 52. 1893 S. 31. — Stahl und Eisen 13. 1893 S. 293, 1094.

2) Oesterr. Ztschr. f. B. u. Hw. 39. 1891 S. 387.

3) Bull. Soc. Chim. [3] 11. 1894 p. 27.

4) Stahl u. Eisen 19. 1899 S. 325.

Angaben auf Arbeit im Martinofen mit saurem Futter bei Steinkohlengasheizung. Während des Niederschmelzens nimmt das Eisen aus der Flamme des Gases nicht nur keinen Schwefel auf, sondern wird sogar noch etwas schwefelärmer. Nach dem Einschmelzen bleibt bis zum Erzzusatz der Schwefelgehalt gleich hoch; dann aber sinkt er von neuem und hat bei 0·7 bis 1% Kohlenstoffgehalt sein Minimum erreicht. Weitere Entkohlung führt zu einer Zunahme des Schwefelgehalts. Während in der ersten Arbeitsperiode das Mangan entschwefelnd wirkt, bringt der Erzzusatz Eisenoxyduloryd ins Bad, das in Folge von oxydirender Wirkung Schwefel beseitigt. Erst wenn diese Wirkung beendet ist, kann das Eisen Schwefel aufnehmen.

Ueber Arsen im Flußeisen hat J. E. Stead berichtet; nach amerikanischem Brauche nennt er allerdings die bei der Untersuchung herangezogenen Eisensorten Stahl<sup>1)</sup>. Es ergibt sich, daß mehr als 0·2% Arsen die mechanischen Eigenschaften des Flußeisens verschlechtern; aber schon kleine Mengen von Arsen schwächen das elektrische Leitungsvermögen, sowie die Neigung zur Oxydation. Das Arsen übt auch im Stahl (basischer Martin Stahl) nach J. Marchal erst dann merklich ungünstigen Einfluß aus, wenn es in größerer Menge vorhanden ist<sup>2)</sup>. Wahrscheinlich bewirkt es dann eine Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Graphit. Der Arsengehalt betrug übrigens bei den Versuchen 0·02 bis 2·75%; Beträge an Arsen von der zuletzt genannten Höhe könnten aber aus den Erzen nicht ins Eisen gelangen, sondern müßten absichtlich zugesetzt werden.

Nach Reep hat der Phosphor im Gußeisen bis zu 1% Gehalt günstige Einwirkung, indem er die Härte etwas steigert, die Erstarrung verzögert und die Schwindung verringert<sup>3)</sup>. Selbst bei 1·5% P wird die Festigkeit des Gußeisens nur unwesentlich abgeschwächt. Bei noch höherem Gehalte tritt aber der nachtheilige Einfluß des Phosphors immer deutlicher hervor, ohne jedoch Graphitausscheidung zu veranlassen oder zu beeinflussen. Gußeisen mit 10% P ist gelblich weiß, läuft in der Hitze blau

1) Industries and Iron 18. 1895 p. 386, 417, 437. — Stahl und Eisen 15. 1895 S. 653.

2) Bull. Soc. Enc. 97. 1898. p. 1336.

3) Iron 36. 1890 p. 115.

und goldgelb an und weist in Hohlräumen feine Krystallnadelchen (von Phosphid?) auf.

Ueber Aluminium im Eisen ist vor einigen Jahren ausführlich berichtet worden (Jahrb. 28. 1892 S. 311). Es ging daraus hervor, daß Aluminium das im flüssigen Eisen gelöste Eisenorydul und Kohlenoxyd reducirt, auch den Kohlenstoff in äußerst feiner Vertheilung zur Abscheidung bringt und das Eisen fester, elastischer, härter und leichter gießbar macht. T. W. Soggs hat Versuche mit reinem schwedischen Roheisen (3.90% Gesamtkohlenstoff, 0.850% gebundenes C) angestellt und gefunden, daß Aluminiumzusatz hier gerade im Gegensatz zu der eben angeführten Meinung Kohlenstoffbindung herbeiführt<sup>1)</sup>. Das Eisen enthielt nach dem Zuschmelzen von Aluminium noch 3.140% Kohlenstoff, der aber gebunden war. Allerdings betrug da der Zusatz 120% Al; aber schon von 10% an tritt deutliche Schwächung der Graphitbildung ein. Bei rascher Abkühlung (eiserne Formen) war das aluminiumhaltige Roheisen graphitreicher als bei langsamer Abkühlung (Sandformen). Da Aluminium kein Carbid bildet(?), verringert es die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Kohlenstoff, daher weißes Roheisen durch einen mäßigen Aluminiumzusatz in graues Roheisen verwandelt wird. Mit Silicium legirt sich das Aluminium leicht und entzieht daher ersteres dem Eisen noch vor der Graphitbildung; bei sehr langsamer Abkühlung aluminiumreicher Eisensorten tritt Neigung zur Saigerung ein, wobei eine Legirung aus Aluminium, Silicium und einem Theil des Eisens sich von Eisen mit gebundenem Kohlenstoff sondert. Der Aluminiumgehalt im Roheisen, dem man dieses Metall zugefegt hat, ist sehr gering; wie A. Vorsig meint, weil es Mangan, Silicium und Kohlenstoff durch eigne Oxydation vor der Verbrennung schützt und vorhandene Oxyde dieser Körper reducirt<sup>2)</sup>. Steigert man den Aluminiumgehalt beträchtlich, so wird das Eisen dickflüssiger, woran vielleicht directe Oxydation des Aluminiums schuld ist. In seiner Wirkung ähnelt das Aluminium dem Silicium, wirkt aber kräftiger. Leider gelingt es im Großbetriebe noch nicht, kleine Mengen Aluminium ohne große Verluste dem Eisen zu incorporiren. Immerhin ist es durch die Erfin-

1) Iron 41. 1893 p. 336. — Stahl u. Eisen 15. 1895 S. 407.

2) Ebenbas. 14. 1894 S. 6.

dung des sog. Mitisgusses nach Runge gelungen, kohlenstoffarmes Schweißeisen wie Gußeisen in Formen zu gießen und es dann ohne besond're Vorbereitungen (durch Tempern oder Köhlen) wie Schmiedeeisen weiter zu behandeln <sup>1)</sup>. In der Mitisgießerei der Chemnitzer Webstuhlfabrik wird ausgesuchter Schrot von schwedischem Eisen in einem Tiegel mit Naphtaheizung unter Zusatz von Aluminium eingeschmolzen, wobei die flüssige Masse zu einem gewissen Zeitpunkte so hell zu leuchten beginnt, daß die Arbeiter mit dunklen Augengläsern versehen sein müssen. Sprühen findet jedoch nicht statt, trotzdem der Guß leichtflüssig wie graues Roheisen ist. Das Gießen geschieht dann in sehr sorgfältig getrockneten Sandformen. Doch werden nur kleinere dünnwandige Stücke hergestellt, für welche das Schmieden zu theuer sein würde. Das Schwindmaß muß bei Mitisguß doppelt so groß genommen werden, wie bei Eisen- oder Temperguß. — Nach Faucan verbrauchen die Eisenhüttenwerke ungefähr 10% der gesammten Aluminiumproduction <sup>2)</sup>. Das Aluminium dient dabei hauptsächlich als Reduktionsmittel, während nur geringe Mengen des Metalls mit dem Eisen legirt bleiben. Beim Schmelzen des Eisens bildet sich nämlich Eisenoxydul, daß sich im Eisenbade auflöst und die Flüssigkeit des Metalls vermindert. Später wird allerdings z. B. durch den Kohlenstoff das gebildete Oxyd wieder reducirt, aber unter Entwicklung von Kohlenoxyd, welches durch sein Entweichen den Guß unruhig und nach dem Erstarren löcherig erscheinen läßt. Sollte aber noch unreducirtes Oxyd zurückgeblieben sein, so würde hierdurch die Widerstandsfähigkeit des Gußes namentlich in der Hitze abgeschwächt werden. Insbesondere wird nun das Aluminium zur Stahlreinigung benutzt, indem man zu 5 t Stahl (oder anderen Eisensorten) 1 kg Al zufügt. Das Aluminium reducirt in hoher Temperatur die Oxyde und vermindert die Fähigkeit des Eisens, Gase zu absorbiren. Das Aluminiumoxyd kommt als Schlacke an die Oberfläche, die Gasentwicklung hört auf, und die Güsse werden blasenfrei. Ueberschuß von Aluminium wirkt bei kleinen Beträgen ungünstig auf die Beschaffenheit des Eisens, erst in großen Mengen unter Umständen vortheilhaft, so daß man ihn im allge-

1) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 52. 1893 S. 301.

2) Ebenbas. 53. 1894 S. 401.

meinen zu vermeiden hat. Der günstigste Zeitpunkt für die Zugabe des Aluminiums zum Gußstahl liegt kurz vor dem Gießen oder ist während des Gießens vorhanden; in letzterem Falle giebt man das Aluminium in die Coquillen oder Formen, wobei man beachten muß, daß Aluminium in flüssigem Eisen aufgetrieben wird, wenn man es nicht untertaucht. Für Zusatz sehr kleiner Aluminiummengen, die nicht handlich sein würden, verwendet man Ferroaluminium.

Ueber Ferromangan ist schon früher einiges mitgetheilt worden, ebenso über Entfernung von Mangan aus dem Eisen (Jahrb. 29. 1893 S. 314. — 32. 1896 S. 299). B. Rathke hat sich besonders mit der Krystallinität von Ferromangan und der Rolle des Mangans im Eisen beschäftigt<sup>1)</sup>. Das Ferromangan ist bei geringem Mangangehalt von blättrigem Gefüge, wie das Spiegeleisen. Bei 24% Mn treten bereits krystallähnlich ausgebildete Blätter auf und bei 41% bilden sich in Drusen längere platte Nadeln. Bei 72% Mn scheiden sich aus der Hauptmasse des Ferromangans manganreichere, hexagonale Säulen aus. Bei namhafterem Mangangehalt wird die Fähigkeit des Eisens, Kohlenstoff zu binden, befördert. Das Mangan scheint nämlich größere Verwandtschaft zum Kohlenstoff zu haben, als Eisen. Die manganreichen Krystalle zeigten fast immer einen höheren Kohlenstoffgehalt, als die manganärmeren, z. B. 82·45% Mn + 7·48% C, 75·73% Mn + 7·35% C, aber 44·99% Mn + 6·46% C. Die Krystallform dieser Ferromangane ändert sich mit dem Kohlenstoffgehalt. — Ueber Manganstahl liegen Mittheilungen von S. M. Howe, A. Leдебур, R. A. Hadfield und S. Le Chatelier vor<sup>2)</sup>. Manganstahl ist ein Gemisch von Eisen und Mangan, das einen beträchtlichen Kohlenstoffgehalt besitzt. Bei mehr als 2·5% Mangan wächst die Härte des Stahls, während sich Festigkeit und Dehnbarkeit vermehren. Bei über 6% Mn wachsen die letzteren, während die Härte sich langsam vermindert. Doch ist auch bei 14% Mn der Manganstahl noch so hart, daß er sich schwer mit Stahlwerk-

1) Zieb. Ann. 260. 1890 S. 326.

2) Stahl u. Eisen 11. 1891 S. 993. — 13. 1893 S. 504. — Ind. and Iron 15. 1893 p. 314, 358, 410, 419, 452, 482. — Compt. Rend. 119. 1894 p. 272.

zeugen bearbeiten läßt. Bei über 15% Mn wird die Dehnbarkeit plötzlich gering, bei über 18% Mn nimmt auch die Festigkeit ab. Stahl mit 4 bis 6.5% Mn und nur 0.38% C ist so spröde, daß er gepulvert werden kann, läßt sich aber doch in der Hitze noch dehnen. Manganstahl ist blasenfrei, schwer zu schweißen und nach Ablöschen im gelbwarmen Zustande außerordentlich zähe. Die Härte wird durch Ausglühen nicht wesentlich vermindert; der elektrische Widerstand des Manganstahls ist bei verschiedenen Temperaturen sehr gleichmäßig und immer sehr groß. Besonders fest und zähe wird Manganstahl mit mehr als 8% Mn, wenn man ihn aus weißglühendem Zustande ablöscht. Soll der Manganstahl geschmiedet werden, so muß man ihn langsam und vorsichtig erhitzen, da sonst Risse im Inneren entstehen. Manganstahl mit 13% Mn ist kaum magnetisch und zeigt unter allen Eisenlegierungen den größten elektrischen Widerstand. Zwischen 500 und 650° geht jedoch dieser unmagnetische Stahl allmählich in eine magnetische Modification über, die durch Erhitzen über 800° und plötzliche Abkühlung wieder unmagnetisch gemacht wird. Nach Le Chatelier ist Manganstahl wahrscheinlich eine Mischung von Eisen mit einer unter allen Umständen unmagnetischen Verbindung von Mangan und Eisen. — Hergestellt wird der Manganstahl, indem man reiches Eisenmangan zu völlig entkohltem Martin-, Bessemer- oder Thomaseisen unter starkem Rühren zusetzt. Da Ferromangan kohlenstoffhaltig ist, so wird es auch der Manganstahl; doch gelingt es bei 75 bis 80 procentigem Ferromangan einen Manganstahl mit 12 bis 15% Mn und nur 0.9 bis 1.2% C herzustellen. Beim Vergießen zu Blöcken in Sand- oder Eisenformen zeigt der Manganstahl starke Neigung zum Saugen; als Tiegelstahl läßt er sich nicht gewinnen, da er hierbei zu kohlenstoffreich werden würde. — Die Verwendung des Manganstahls hat sich seines hohen Preises und seiner schweren Bearbeitbarkeit wegen innerhalb sehr enger Grenzen gehalten. Man benutzt ihn z. B. zu den Bolzen, welche die Gefäße der Baggermaschinen halten, zu den Gliedern von Ketten-elevatoren, zu Drehscheiben in Pulverisirmaschinen und hat ihn für Eisenbahnwagenräder und Panzerplatten empfohlen.

Chromgußstahl wird nach S. Kern am besten in einem Siemens'schen Gastiegelofen hergestellt, indem man chromreiches, aber phosphor- und schwefelarmes Ferrochrom dem Einsätze



zufügt <sup>1)</sup>. Das Schmieden der Ingots soll bei Temperaturen nicht über 1000° erfolgen. Als Chromstahl kommen übrigens öfter Eisensorten in den Handel, die gar kein Chrom enthalten <sup>2)</sup>. Man kann schon dem Roheisen einen gewissen Chromgehalt verleihen, wenn man es mit Chromeisenstein verschmilzt. — Umfängliche Untersuchungen über Eisen-Chromlegierungen haben R. A. Hadfield und F. Osmond, über die A. Ledebur berichtet <sup>3)</sup>, und J. S. de Benneville ausgeführt <sup>4)</sup>. Das zur Chromstahlgewinnung nöthige Ferrochrom stellt man mit höherem Chromgehalt durch Tiegelschmelzen, mit niedrigerem im Hochofen her; das reichste Ferrochrom enthält 70% Cr. Eine Legirung mit 21 bis 26% Cr entsteht beim Niederschmelzen von Chromeisenstein mit Holzkohle oder Anthracit im Graphittiegel, wobei man Flußmittel (Kalk und Borax) zusetzt und hoch erhitzen muß. Bei Hochofenarbeit gelangt man bis zu höchstens 40% Chrom, hat sehr hohen Brennstoffverbrauch und muß mit sehr heißem und stark gepreßtem Winde arbeiten. Das Ferrochrom des Hochofens ist sehr kohlenstoffreich und scheint allen Kohlenstoff in gebundener Form zu besitzen. Die Schlacke fällt sehr dickflüssig aus; das Ferrochrom selbst ist zwar zunächst dünnflüssig, erstarrt aber sehr rasch. Roheisen mit geringem Chromgehalt besitzt bei rascher Abkühlung einige Ähnlichkeit mit Spiegeleisen. Chromeisen mit 8 bis 28% Chrom ist magnetisch; aber mit wachsendem Chromgehalt wird die magnetische Eigenschaft schwächer. Chrom im Gußeisen macht dasselbe hart, weil es die Graphitbildung erschwert; ein solcher Gehalt wäre also höchstens für Hartguß angebracht. Zusatz von Ferrochrom zu Schmiedeeisen erschwert die Schmelzbarkeit derartig, daß die Arbeit schwierig wird; aber der fertige Chromstahl fließt dann ebenso leicht wie gewöhnlicher Gußstahl, erstarrt allerdings schneller. Chrom macht den Stahl nicht dicht, daher bei kohlenstoffärmeren Chromeisenlegierungen Aluminium oder Silicium zuzusetzen sind. Chrom erhöht die Härte des Eisens nicht, wenn nicht Kohlenstoff zugegen ist; ebenso wird erst von viel Chrom der Schmelzpunkt merklich erhöht. Man

1) Chem. News 66. 1892 p. 260.

2) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 58. 1899 S. 234.

3) Stahl u. Eisen 13. 1893 S. 14.

4) Ind. and Iron 1895 p. 426, 456.

muß also mehr als 10% Cr zu kohlenstofffreiem Eisen setzen, wenn man die Festigkeit erhöhen will. Ein geringer Chromgehalt im kohlenstoffhaltigen Eisen steigert die Festigkeit allerdings, ohne die Zähigkeit merklich zu vermindern; ein hoher Chromgehalt erzeugt Sprödigkeit. Chromstahl wird besonders zu Panzerplatten und Geschossen verwendet. — Nach *H. Behrens* enthält Ferrochrom mit 12 bis 20% Cr oft weiße silberglänzende Krystallnadeln, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Cr}_2\text{Fe}_7\text{C}_3$  entsprechen soll <sup>1)</sup> (vgl. hierzu Jahrb. 23. 1887 S. 323).

Bei der Herstellung von Ferrowolfram erhielt *W. H. Wahl* eine Legirung mit  $D = 10 \cdot 14$ , die jedoch nicht homogen war, sondern aus freiem Wolfram (22·54%) im Gemisch mit der Verbindung  $\text{Fe}_4\text{W}$  bestand <sup>1)</sup>. Dagegen glaubt *H. Behrens* für ein Ferrowolfram mit rauhem oder körnigem Bruche, als wesentlichen Bestandtheil die Verbindung  $\text{Fe}_2\text{W}$  annehmen zu sollen <sup>2)</sup>. — Nach *W. von Pipin* sollen Molybdän- und Wolframstahl beim Schmieden höchstens bis Kirchsrothgluth erhitzt werden, wobei dann Molybdänstahl ganz reine Oberfläche und große Härte zeigt, während Wolframstahl allerdings leicht kleine Risse bekommt <sup>4)</sup>. Der Bruch des Molybdänstahls ist glatt, dunkel und feinkörnig. Durch starkes Ausglühen wird er weicher; er zeigt geringere Elasticitäts- und Bruchgrenze, aber größere Dehnung als gleichwerthiger Wolframstahl. Härten ist bei Molybdänstahl in Wasser auszuführen, wobei er härter als Wolframstahl wird, ohne Längsriffe zu bekommen; Wolframstahl wird beim Härten leicht rissig.

Sehr zahlreich sind Mittheilungen über Legirungen von Nickel und Eisen. Nach *Riley* lassen sich die beiden Metalle in jedem Flammofen von ausreichender Hitze legiren, wobei nur sehr wenig Nickel verschluckt wird <sup>5)</sup>. Die Legirung ist dünnflüssiger als Flußeisen, erstarrt schwerer und scheint homogen zu sein. Beim Erwärmen der Flossen zum Hämmern oder Walzen ist von 25% Ni an vor zu großer Hitze zu warnen und Sorgfalt beim Schmieden nöthig. Die Härte nimmt bis 20% Ni zu,

5) Chem. Centralbl. 1894<sup>2</sup> S. 632.

3) Chem. News 66. 1892 p. 322.

2) Chem. Centralbl. 1894<sup>2</sup> S. 631.

4) Stahl u. Eisen 17. 1897 S. 571.

5) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 49. 1890 S. 161.

dann etwas ab. Nichteisen ist von großer Festigkeit und rostet schwerer als Flußeisen. Wenn man annimmt, daß der Stahl aus Krystallen metallischen Eisens besteht, die durch Eisencarbid als Cement verbunden sind, so scheint Nickel die bindenden Eigenschaften des Carbids zu verbessern, so daß die Eisenkrystalle fester zusammen haften. Auch scheinen die Erstarrungspunkte des Eisens und des Nichteisencarbids ziemlich nahe bei einander zu liegen, was eine innigere Mischung begünstigt. — Ausführliche Untersuchungen über Nickel-Eisenlegierungen hat ein Sonderausschuß des Vereins zur Beförderung des Gewerbleißes in Preußen durchgeführt, worüber u. A. H. Wedding und M. Rudeloff berichtet haben<sup>1)</sup>. Es wird das Nichteisen durch Zusatz von Nickel zu Flußeisen gewonnen; aber nur Legierungen mit weniger als 0.30% C und nicht über 50% Ni sind technisch verarbeitbar. Das Nickel muß möglichst frei von Arsen und Schwefel sein. Nach Weddings Ansicht entstehen übrigens gar keine echten Legierungen, sondern nur Mischungen, die man vielleicht durch Zugabe von Aluminium homogen machen könnte. Legierungen mit 30% Ni sind nach Rudeloff nicht schmiedbar. Mechanisch bearbeitetes und dann ausgeglühtes Material wird durch bis zu 16% Ni fester, aber schwerer bearbeitbar. Die höchsten Werthe für die Streckgrenze und Zugfestigkeit liegen im gegossenen Zustande bei 8 und im mechanisch bearbeiteten Zustande bei 16% Ni. Festigkeit und Dehnbarkeit werden durch mechanische Bearbeitung gesteigert, die Zugfestigkeit des 16-procentigen Nichteisens durch Walzen sogar außerordentlich erhöht. Die Güsse zeigen mit steigendem Nickelgehalt immer körnigeres und von 80% Ni an sogar ausgeprägt nadel förmig krystallinisches Gefüge. — Die ersten Versuche, Nickelstahl herzustellen, rühren nach D. Vogel von Wolf in Schweinfurt her, über welche Liebig schon 1832 berichtet hat<sup>2)</sup>. Man nannte die Legierung damals Meteorstahl. P. Thurber fabricirte denselben in größerem Maßstabe, aber erst 1888 begann auf französischem Boden die Nickelstahlerzeugung erfolgreich zu werden. Die eingehendsten Studien über Nickelstahl stammen aus dem Jahre 1894 und rühren von Cholat und Harmet her. Sie beziehen sich auf Legierungen mit 2.5 bis

1) Verhandl. d. Ver. z. Befördg. d. Gewerbleißes 71. 1892 S. 53.  
— 77. 1898 S. 327.

2) Stahl u. Eisen 15. 1895 S. 718.

25% Ni ohne oder mit Kohlenstoffgehalt, auf Nickelchrom- und Nickelsiliciumlegierungen. Es ergibt sich, daß Kohlenstoff in auffallender Weise die Eigenschaften des gehärteten Nickelstahls verbessert, ohne ihn spröde zu machen. Am vortheilhaftesten ist Nickelstahl mit etwa 15% Ni in seinen Eigenschaften. Er vereinigt die leichtere Bearbeitbarkeit und Dehnbarkeit des Flußeisens mit den Vortheilen des harten Stahls und bietet dem Constructeur ein Material, welches bei demselben Gewichte größere Festigkeit oder bei gleicher Festigkeit geringeres Gewicht besitzt, als irgend eine andere Eisensorte. Die Herstellung erfolgt in Deutschland durch Zusatz von Nickel unmittelbar vor dem Gusse in die Pfanne. In Frankreich wird Ferronickel zugegeben. In Amerika bringt man Nickeloxydul sammt Kaltschlag auf den Herd des Martinofens, giebt Roheisen und endlich den Rest der Charge hinzu und erzeugt so nickelärmere Stahlorten. Verwendet wird Nickelstahl zu Panzerplatten, Geschützen, Gewehrläufen, beim Bau von Schiffen, Dampfmaschinen und Dampfkesseln. — Eine besondere Art Nickelstahl ist der Nickelchromstahl, den man durch Zusatz von Chrom zu 15-procentigem Nickelstahl gewinnt; es wird hierdurch die Festigkeit noch weiter erhöht, aber allerdings auch die Sprödigkeit vermehrt. Gegenüber schmiedeeisernen Panzern können solche aus Nickel- oder Nickelchromstahl um 40 und mehr Procent schwächer gehalten werden<sup>1)</sup>. Der elektrische Leitungswiderstand ist nach Garison bei Nickelstahl sehr groß; die Bearbeitbarkeit des Nickelstahls scheint durch Gegenwart von Mangan bedeutend erleichtert zu werden. Die Festigkeits- und Elasticitätsconstanten des Nickelstahls bestimmte E. Mercadier<sup>2)</sup>, während H. A. Wiggin Eigenschaften und Verwendbarkeit des Stahls mit 3·25% Ni genauer studirte<sup>3)</sup>. Dagegen wählte E. E. Guillaume einen sehr nickelreichen Stahl zum Gegenstande einer umfänglichen Untersuchung, nämlich den mit 36% Nickel, der sich in ganz hervorragender Weise physikalisch wie chemisch auszeichnet und besonders für Anfertigung von Instrumenten verschiedener Art empfohlen wird<sup>4)</sup>. Dem Nickeleisen mit 7·5% Ni gelten die

1) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 51. 1895 S. 247, 248.

2) Compt. Rend. 113. 1891 p. 33.

3) Ind. and Iron 20. 1896 p. 142, 162.

4) Compt. Rend. 124. 1897 p. 176, 752, 1515. — 125. 1897 p. 235

Studien von P. Moulau, auf die wir ebenso wie auf manche andere Arbeit hier nicht näher eingehen können <sup>1)</sup>).

Beschaffenheit und Verhalten verschiedener Eisensorten. Hier wollen wir vereinigen, was noch an wissenschaftlichen Untersuchungen über Eisensorten von Bedeutung ist und in den vorangehenden Abschnitten noch keine Erwähnung gefunden hat. — Ueber den Schmelzpunkt verschiedener Eisensorten hat R. Moltenke umfangreiche Studien angestellt, die zum Theil mit Arbeiten von S. Wedding übereinstimmen <sup>2)</sup>. Gearbeitet wurde mit dem Pyrometer von Le Chatelier, welches einen thermoelektrischen Strom giebt, sobald es erhitzt wird. Aus der Stärke des Stroms läßt sich die Höhe der Temperatur berechnen. Es wurden 48 Roheisensorten, 15 Gußeisensorten und 10 Sorten Stahl geprüft, deren Zusammensetzung genau ermittelt war. Der Schmelzpunkt von Roh- und Gußeisen nimmt mit abnehmendem Kohlenstoffgehalte zu, unabhängig vom Graphitgehalte. Die Legirungen schmelzen im allgemeinen bei niedrigerer Temperatur als irgend einer ihrer Bestandtheile; aber dann mußte weißes Roheisen, das als Verbindung des Kohlenstoffs mit Eisen anzusehen ist, leichter schmelzen als graues Roheisen, das ein mechanisches Gemisch von Graphit und weißem Roheisen ist. Bekanntlich verhält sich die Sache umgekehrt, und ebenso schmilzt Stahl bei viel höherer Temperatur als graues Eisen; es kommen also offenbar noch andere Gesichtspunkte in Frage. Das Roheisen schmolz bei 1112 bis 1249° C, das Gußeisen bei 1088 bis 1238° C; den höchsten Schmelzpunkt überhaupt zeigte ein Stahl mit 1·18% C, 0·21% Si und 0·49% Mn, nämlich 1343° — Den Einfluß von Hitze und Kälte auf die Eigenschaften von Stahl und Eisen haben Versuche von J. Howard und der Königl. mechanischen Versuchsanstalt in Charlottenburg, von M. Rubeloff, Steiner, Dewar, F. Dsmond u. A. festzustellen gesucht <sup>3)</sup>. Der Elasticitätsmodul nimmt mit steigender

1) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 51. 1895 S. 8.

2) Ind. and Iron 25. 1898 p. 364. — Stahl und Eisen 19. 899 S. 18.

3) Ztschr. d. B. dtsh. Ing. 35. 1891 S. 388, 440. — Chem. News 71. 1895 p. 199. — Stahl u. Eisen 16. 1896 S. 15. 158. — Compt. Rend. 128. 1899 p. 1395.

Wärme ab, ohne daß der Unterschied in der ursprünglichen Härte des Versuchsmaterials einen deutlichen Einfluß zeigte. Die Spannung an der Proportionalitätsgrenze fällt so schnell mit steigender Erwärmung, daß über 300 bis 400° eine Proportionalität in der Dehnung überhaupt nicht mehr vorhanden zu sein scheint. Die Bruchfestigkeit nimmt zwar im allgemeinen mit steigender Wärme ab; doch findet je nach der Härte des Materials zwischen 60 und 275° ein Anwachsen der Festigkeit über den bei 20° vorhandenen Werth hinaus statt, und zwar um so früher, je härter das Material war, bei gleichfalls früher eintretender erneuter Abnahme. Ähnlich verhält es sich mit der Dehnung. Die Dehnung bis zum Bruch wird zwischen 60 und 275° verringert, bei höheren Temperaturen vergrößert. Da Gußeisen in seiner Festigkeit durch Wärme weit weniger geschwächt wird als Flußeisen, so erreicht es bei gewissen Temperaturen die gleiche Tragfähigkeit; es sind gußeiserne Constructionstheile widerstandsfähiger im Feuer, als solche aus Flußeisen. — Durch Kälte wird die Spannung an der Streckgrenze und die Bruchspannung gehoben, und zwar die letztere bis — 20° stärker als unter dieser Temperatur, während es sich mit Veränderung der Streckgrenze umgekehrt verhält. Bruchdehnung, Stauch- und Biegefähigkeit nehmen mit zunehmender Abkühlung ab; nur bei geschmiedetem Schweißeisen zeigte sich eine Zunahme der Bruchdehnung. Kühlt man mit flüssiger Luft ab und prüft Eisen mit Gehalt an Nickel, Mangan, Kohlenstoff u. s. w., so werden die Umwandlungspunkte (siehe S. 315) des Eisens nach und nach erniedrigt, und zwar stets durch Nickel und Mangan, durch Kohlenstoff nur bei der Abschreckung mit flüssiger Luft. Stahl mit 13% Mn und gewisse Nickelchromstahlorten erfahren aber auch in flüssiger Luft keine Veränderung mehr. Die Erniedrigung der Umwandlungspunkte des Eisens aus einer in die andere allotropische Form scheint vergleichbar zu sein der Erniedrigung des Erstarrungspunkts von Lösungen durch den gelösten Körper.

Ueber Structur und Structurveränderungen des Eisens liegen verschiedene Berichte und Untersuchungen vor. Nach alter Ansicht soll Schweißeisen im Gebrauch durch Stöße, Vibrationen u. s. w. krystallinisch werden können. P. Kreuzpointner hält diese Ansicht für gänzlich falsch, denn was man dabei für krystallinischen Bruch hielt, ist nur körniger

Bruch<sup>1)</sup>. Ähnliches gilt auch vom Stahl. Schon 1834 hat Albert Versuche angestellt, die nach D. Hoppe zu dem Schlusse berechtigen, daß Eisen und Stahl von ursprünglich genügender Elasticität, Festigkeit und Dehnbarkeit, wenn sie durch Stoß und Spannungswechsel bei der Benutzung niemals über ihre Elasticitätsgrenze hinaus beansprucht werden, im Gefüge unverändert bleiben. J. E. Stead betont, daß man körniges und kristallinisches Eisen unterscheiden müsse, denn die Körner seien aus Kriställchen zusammengesetzt, aber nicht selbst Kristalle<sup>2)</sup>. Bei schneller Abkühlung fallen die Körner groß, bei langsamer klein aus. Ihre Form wird von der Umgebung bestimmt und ist daher meist recht unregelmäßig. In den kohlenstoffärmsten Eisen- und Stahlorten, die feinkörnig sind, wächst das Korn von 500<sup>0</sup> ab, schneller zwischen 600 und 750<sup>0</sup>; aber gegen 900<sup>0</sup> werden die Körner wieder kleiner und bleiben es nun auch bei weiterem Erhitzen. Stahl mit 0.2 bis 1.2% C zeigt erst bei 750<sup>0</sup> Wachstum der Körner, solcher mit 0.1 bis 0.15% C erst bei 850<sup>0</sup>. Für Stahl mit etwa 0.5% C gilt das von Brinell aufgestellte Gesetz, daß Umwandlung von Carbidkohle in Härtungskohle vorliegt, wo grobkristallinischer Stahl dieses Gefüge ohne mechanische Bearbeitung verliert, und ebenso umgekehrt. Die Umwandlung von Härtungs- und Carbidkohle ist mit Wärmeentwicklung, der umgekehrte Vorgang mit Wärmebindung verknüpft. Wenn Härtungskohle sich in Carbidkohle umwandelt, so findet plötzliche Kristallisation statt; das Gefüge wird dabei um so gröber, je gröber es schon vorher war. Die Umwandlung erfordert eine gewisse Zeit, daher z. B. erhitzter Stahl durch Abschrecken keine Gefügeveränderung erfährt. — Vielfach hat auch die Passivität des Eisens zu erneuter Untersuchung Veranlassung gegeben. H. Gautier und G. Charpy stellten fest, daß Salpetersäure bis zu  $D = 1.21$  bei 15<sup>0</sup> das Eisen leicht und schnell unter Gasentwicklung angreift und auflöst, dagegen Säuren von  $D = 1.38$  an keine Gasentwicklung und erst bei  $D = 1.53$  stärkeren Angriff ergeben<sup>3)</sup>. Die Passivität durch rauchende Salpetersäure soll auf Bildung von Oxid beruhen, während sonst

1) Stahl u. Eisen 15. 1895 S. 474. — 16. 1896 S. 437, 496.

2) Ind. and Iron 24. 1898 p. 445, 465, 482. — 25. 1898 p. 2, 22. — Stahl u. Eisen 18. 1898 S. 649.

3) Compt. Rend. 112. 1891 p. 1451.

nur leichter angreifbares Hydroxyd entsteht. Nach F. Andrews wird das Eisen in kalter Salpetersäure von  $D = 1.42$  passiv, verliert die Passivität jedoch beim Erwärmen der Säure und zwar vollständig bei etwa  $91^{\circ} C$ ). Ebenso wird die Passivität durch Magnetisirung abgeschwächt. Schmiedeeisen wird weniger passiv als Gußstahl; ähnlich wie Schmiedeeisen verhält sich weicher Bessmerstahl. Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung und physikalischen Structur wirken erheblich auf den Grund der Passivität ein; so wird Stahl mit höherem Gehalt an gebundenen Kohlenstoff passiver als solcher mit niedrigem C-gehalte. J. B. Senderens kommt auf Grund eigenthümlicher Untersuchungen (Verhalten der Eisensorten gegenüber verdünnter Silbernitratlösung von verschiedenem Gehalte) zu dem Schlusse, daß kalt bearbeitetes Eisen (fer écroui) und abgeschrecktes Eisen (fer recuit) zwei verschiedene allotropische Modificationen bilden<sup>2)</sup>. Die Passivität des Eisens sei weder ausschließlich einer Eisenoxyduloxyd- oder Gaschicht noch einem besondern elektrischen Zustande allein, sondern vielleicht diesen Umständen, aber unter Mitwirkung von Allotropie des Metalls zuzuschreiben. J. S. de Venneville faßt die verschiedenen Theorien der Passivität von Eisen kritisch zusammen<sup>3)</sup>. Am wichtigsten ist die Oxydtheorie von Faraday und Schönbein; aber gegen sie sprechen doch verschiedene gewichtige Gründe, wie die Thatsache, daß das gebildete Oxyd durchaus nicht unlöslich ist, daß die Activität bei langem Stehen in Kupfervitriollösung zurückkehrt u. s. w. Die zweite Theorie nimmt die Bildung eines unlöslichen Nitrats an und rührt von Braconnot, auch von Feldt her; aber hiergegen spricht die Thatsache, daß die Passivität in verdünnten Lösungen erhalten bleibt. Die Gastheorie von Mousson und Varenne erklärt nicht, warum die Grenzen der Passivität bei der Verdünnung verhältnißmäßig weite sind (noch vorhanden in Lösungen von  $1.18$  Dichte und wieder aufgehoben bei  $1.25$  Dichte). Auch die mechanische Theorie von Tomlinson ist unhaltbar. Dagegen steht die von Weglar und von Herschel ausgesprochene, von Nichols und Franklin, wie von Andrews unterstützte Theorie, daß passives Eisen sich in einem besondern elektrischen oder magne-

1) Iron 39. 1892 p. 225, 428. — 41. 1893 p. 27.

2) Bull. Soc. Chim. [3] 15. 1896 p. 691.

3) Ind. and Iron 23. 1897 p. 118, 141, 167, 200.



tischem Zustande befinde, mit den Thatsachen nicht in Widerspruch, ohne deshalb bewiesen zu sein. Die richtige Ansicht scheint die von J. Reir und J. B. Senderens zu sein, wornach ein besondrer allotropischer Zustand des Eisens vorliegen soll, allerdings begleitet von einer Oxydbildung.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß nach W. A. Tilden das reine Eisen bezogen auf Wasser von 15° bei 15° die Dichte 7.745 besitzen soll<sup>1)</sup>. Seine specifische Wärme wird mit 0.01103 und seine Atomwärme mit 6.13 angeführt.

### Iridium.

Wie schon im vorigen Jahrgange dieses Jahrbuchs (S. 334) erwähnt wurde, sind Osmium und Iridium die sogenannten schweren Platinmetalle. Mit der Besprechung des Iridiums, über dessen Gewinnung und Verwendung schon früher abgehandelt worden ist (Jahrb. 21. 1885 S. 382), wollen wir diesmal die seit 1896 gebrachten Mittheilungen über die Platinmetalle abschließen.

Das Iridium ist ein Bestandtheil des sog. Platinerzes und kommt als Hauptbestandtheil im Osmiridium vor. Letzteres findet sich häufig auch da, wo kein Platinerz angetroffen wird. An den beiden Hauptfundorten, am Kaukasus und in Californien, tritt es allerdings in Gesellschaft von Platin oder Gold auf<sup>2)</sup>. In Californien macht es sich durch sein specifisches Gewicht, das dem des Goldes nahe steht, unangenehm bemerkbar: es kann nicht durch Waschen vom Golde geschieden werden; vielmehr muß die Trennung durch Amalgamation geschehen, bei der nur das Gold im Quecksilber sich löst. Gelangt iridiumhaltiges Gold in die Münzen, so müssen nach B. T. Martin bei dessen Verarbeitung besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden<sup>3)</sup>. Denn auch bei der Gold- und Silberscheidung bleibt es dem Golde beigemischt, da es wie dieses in Säuren unlöslich ist. Wird es nun mit dem Golde verschmolzen, so scheidet es sich beim Erstarren an der Unterfläche des Barrens aus, meist in mikroskopisch kleinen Körnchen, die aber eine gleichmäßige Politur des Gußstückes unmöglich machen. Es legirt sich nämlich nicht mit dem

1) Chem. News 78. 1898 p. 16.

2) Dtsch. Industrieztg. 30. 1889 S. 236.

3) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 46. 1887 S. 255.

Golde, sondern senkt sich, namentlich bei langsamer Abkühlung des Gusses, seinem höheren specifischen Gewichte folgend (Au 19.3 und Ir 22.3) zu Boden. In dieser Weise scheidet man es in den Münzen auch aus dem Golde aus, öfter auch erst, nachdem man das Gold mit der 2 bis 3 fachen Gewichtsmenge von Silber verschmolzen und so eine dünnflüssigere Legirung erzielt hat. Diese Legirung kann man dann von dem iridiumhaltigen Bodensatz abgießen. Die Bodensätze werden mit Salpetersäure oder Schwefelsäure vom Silber, mit Königswasser vom Golde befreit. Der unlösliche Antheil wird als Iridium in den Handel gebracht, enthält aber noch fremde Beimischungen, namentlich Platin und Osmium. — Ueber die von J. Holland angegebene Methode, das Iridium zu schmelzen und zu gießen ist bereits berichtet worden; man bringt das hoch erhitzte Metall mit Phosphor in Berührung, wodurch es zum Schmelzen gebracht wird, gießt alsdann und entphosphort durch Ausglühen mit Kreide oder Kalk<sup>1)</sup>. — Auch die elektrolytische Abscheidung von Iridium, die W. J. Dudley angegeben hat, wurde bereits 1885 erwähnt. Man stellt ein Bad aus Ammonium- oder Natriumiridiumchlorid her, auch wohl aus einer Lösung von Iridiumhydroxyd in Schwefelsäure unter Zusatz von Ammoniumsulfat, und benützt als Anoden Kohleplatten, die von mit Iridiumhydroxyd  $\text{Ir}(\text{HO})_4$  gefüllten Leinwandstücken umgeben sind<sup>2)</sup>. Hierdurch wird die freiverbende Säure sofort neutralisirt, so daß die Concentration des Bades constant bleibt. Da der elektrolytische Niederschlag Neigung zum Bröckeln besitzt, muß die Stromstärke sorgfältig geregelt werden.

Die Reindarstellung von Iridium ist eine schwierige Arbeit und soll nach E. Leidié in folgender Weise durchgeführt werden<sup>3)</sup>. Fein pulveriges Iridium wird mit dem doppelten Gewichte Kochsalz gemischt und im Chlorstrom auf beginnende Rothgluth erhitzt. Das Reactionsprodukt wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, worauf man die Lösung bei 50 bis 60° sorgfältig mit salpetrigsaurem Natrium neutralisirt, mit Soda schwach alkalisch macht und mit übersättigtem Natriumnitrit

1) Chem. Centralbl. (3) 13. 1882 S. 334. — Dtsch. Industriezeitung 25. 1884 S. 454.

2) ChemZtg. 17. 1893 Rep. S. 270. — 18. 1894 Rep. S. 140.

3) Compt. Rend. 129. 1899 p. 214.

locht. Hierdurch wird Eisen und Gold gefällt, während Doppelnitrite des Natriums mit Ruthenium, Rhodium und Iridium, sowie osmiumsaures Natrium in Lösung bleiben. Durch Chloritren des alkalisch gemachten Filtrats und Abtreiben der Superoxyde  $\text{RuO}_4$  und  $\text{OsO}_4$  im Chlorstrom bekommt man eine Flüssigkeit, die neben Rhodium- und Iridiumnitrit noch Chlorat und Nitrat des Natriums enthält. Man dampft sie unter Salzsäurezusatz ein und erhält so die Doppelsalze  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  und  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  als Rückstand. Diesen löst man in chlorhaltigem kaltem Wasser und scheidet durch fraktionirte Krystallisation zunächst die Hauptmasse des unverbundenen Chlornatriums, dann das Gemisch der Doppelsalze aus. Letztere werden nach dem Trocknen mehrere Stunden lang im Chlorstrom auf  $440^\circ$  erhitzt. Hierbei zerfällt das Rhodiumdoppelsalz im Kochsalz und  $\text{RhCl}_3$ , welches letzteres beim Auslaugen mit kaltem chlorhaltigem Wasser ungelöst bleibt. Aus den Filtrate fällt man das Iridium durch Salmiakzusatz als Iridiumsalmiak  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ , den man durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zerlegt; es hinterbleibt reines schwammiges Iridium. — Nach F. Wylus und R. Dietz liefern übrigens die Platinschmelzen zur Zeit fast chemisch reines Iridium; so enthielt eine Probe des Metalls, von der Firma W. C. Heraeus in Hanau geliefert, 99.70% Ir, 0.15% Pt und Spuren von Ruthenium<sup>1)</sup>.

Das Iridium bildet entweder ein graues Pulver oder eine zusammengefeuterte graue Masse oder (im gegossenen Zustande) ein Metall, das dem polirten Stahl ähnlich ausseht. Es ist schwierig im Knallgasgebläse, leicht im elektrischen Ofen schmelzbar. Als H. Moissan das Iridium im Kohlentiegel mit Hilfe seines elektrischen Ofens eingeschmolzen hatte, zeigte das wieder erstarrte Metall an der Oberfläche schön glänzende Graphitkrystalle<sup>2)</sup>. Es folgt hieraus, daß flüssiges Iridium Kohlenstoff auflöst, denselben aber nicht zu Carbid bindet, sondern vielmehr beim Erstarren in Form des Graphits wieder ausscheidet. Auch bleibt das Metall beim Einschmelzen im Kohlentiegel schmied- und schweißbar. — Wie schon 1885 erwähnt, krystallisirt das Iridium nach H. Debray in regulären

1) Berf. Ber. 31. 1898 S. 3187.

2) Bull. Soc. Chim. [3] 15. 1896 p. 1293.

Octaëdern. Die auf G. Rose zurückzuführende Annahme, Iridium sei dimorph, konnte dagegen W. Prinz bei seinen Untersuchungen eines von Stas hergestellten Präparats nicht bestätigen<sup>1)</sup>.

Das Atomgewicht des Iridiums beträgt nach den Untersuchungen von Seubert (1878)  $193 \cdot 220$  für  $O = 16$  oder  $192 \cdot 744$  für  $H = 1$ . A. Fohs hat die Versuche wiederholt, und zwar zersetzte er Ammonium- und Kaliumiridiumchlorid im Wasserstoffströme und bestimmte Menge und Zusammensetzung des Rückstands<sup>2)</sup>. Er fand so im Mittel  $Ir = 192 \cdot 75$  für  $H = 1$ , was gut mit dem Seubert'schen Werthe übereinstimmt. Die neueste Rüster'sche Atomgewichtstafel giebt  $Ir = 193 \cdot 1$  für  $O = 16$ , und die Tafel von Clarke  $Ir = 191 \cdot 7$  für  $H = 1$  an; letzterer Werth ist stark abweichend. — Durch Einwirkung von Chlor und Kohlenoxyd auf Iridium entstehen nach U. Antony keine flüchtigen Produkte<sup>3)</sup>, wie überhaupt die chemische Widerstandsfähigkeit des Metalls außerordentlich groß ist. Selbst von Königswasser wird massives Iridium nicht aufgelöst. Die gewöhnliche Art, Verbindungen des Iridiums zu erhalten, ist die, daß man fein vertheiltes reines Iridium mit Kochsalz bei Rothgluth verschmilzt und dann trocknes Chlor darauf einwirken läßt, wobei Chlorid  $IrCl_4$  entsteht.

Die Verwendung des Iridiums ist bereits früher besprochen (Jahrb. 1885 S. 386). Sie ist trotz des hohen Preises dieses Metalls (5 bis 8 Mk. das Gramm) eine nicht ganz unbedeutende. Man stellt daraus Einsätze in Drahtzieheisen, Schneiden für feine Waagen, Hefnadeln für chirurgische Zwecke, elektrische Contacte für Telegraphenapparate, Spitzen an Schreibfedern, Legirungen u. s. w. her. Namentlich die letzteren haben zum Theil größere Wichtigkeit gewonnen. So bestehen z. B. die Normalmaßstäbe des metrischen Systems, die in Paris aufbewahrt sind, nach H. Deville und E. Mascart aus einer Legirung von  $89 \cdot 41\%$  Pt mit  $10 \cdot 19\%$  Ir,  $0 \cdot 165\%$  Rh,  $0 \cdot 1\%$  Ru und  $0 \cdot 06\%$  Fe. Von Desmontis, Chapuis und Dueness in Paris wurden Platingefäße mit 25 bis  $30\%$  Iridiumgehalt gefertigt, die nach wiederholter Einwirkung von

1) Compt. Rend. 116. 1893 p. 392.

2) Ebenbas. 110. 1890 p. 1131.

3) Chem. Centralbl. 1893<sup>1</sup> S. 513.

Königswasser mit darauffolgender Aushämmern dem Königswasser völligen Widerstand leisteten, vielleicht, weil sich ein Ueberzug von Iridium oder einer unangreifbaren Iridiumlegirung gebildet hatte. Jouglé glaubt, Platinmünzen mit 5 bis 20% Ir für den Gebrauch empfehlen zu sollen, und berichtet über eine Iridiumkupferlegirung, die das Ideal eines Lagermetalls für sehr schnell laufende Maschinentheile sein soll, da sie oberflächlich porös ist und deshalb Del ansaugt.

Wird fein vertheiltes Iridium in Sauerstoff geglüht, so geht es in das Iridiumsesquiorxyd  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  über, welches ein blauschwarzes Pulver bildet. Dasselbe ist ziemlich hitzebeständig, zerfällt jedoch bei ungefähr  $1000^\circ$  wieder in seine Bestandtheile. Es findet Anwendung zur Bereitung eines hitzebeständigen Schwarz auf Porzellan und Glas, ebenso im Gemisch mit Zinkoxyd zur Erzeugung einer grauen Farbe auf Porzellan. Vom Sesquiorxyd leiten sich die meisten bekannten Iridiumverbindungen ab. Das wasserfreie Iridiumtrichlorid  $\text{IrCl}_3$  erhält man nach E. Leidie aus dem Iridiumsalmiak  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  durch Erhitzen desselben im Chlorstrom auf  $440^\circ$  <sup>1)</sup>. Es hinterbleiben schwarzgrüne Massen von  $\text{IrCl}_3$ , die ein olivenbraunes Pulver beim Zerreiben ergeben. Das Chlorid ist in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Ein Iridiumchloridpapier wird von E. Berthiot in Paris für photographische Zwecke in den Handel gebracht (ob es  $\text{IrCl}_3$  oder  $\text{IrCl}_4$  enthält, ist nicht gesagt) und soll als billigerer aber gleichwerthiger Ersatz für Platinpapier dienen <sup>2)</sup>. — Das Iridiumtrichlorid ist sehr geneigt Doppelchloride zu bilden. Nach A. Foltz geht man dabei am besten von der Reaktionsmasse aus, die man beim Erhitzen eines Iridium-Rochsalzgemisches im Chlorstrom erhält. Dieselbe enthält zwar  $\text{IrCl}_4$ ; wird sie aber mit siedendem Wasser ausgezogen, so zerfällt dasselbe in  $\text{IrCl}_3$ , und es geht ein Natriumiridiumchlorid  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6$  in Lösung. Die Reduction von  $\text{IrCl}_4$  zu  $\text{IrCl}_3$  kann auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff begünstigt und vervollständigt werden. Setzt man zu der Lösung dann Chlorkalium oder Salmiak, so erhält man beim Auskrystallisiren Kaliumiridiumtrichlorid  $\text{K}_3\text{IrCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$

1) Compt. Rend. 129. 1900 p. 1249.

2) Chem. Ztg. 14. 1890 Rep. S. 270.

und Ammoniumiridiumtrichlorid  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Beide Verbindungen sind olivengrün bis tiefbraun von Farbe; das erste Salz krystallisirt quadratisch, das zweite orthorhombisch. Salpetersäure führt  $\text{K}_3\text{IrCl}_6$  in die Verbindung  $\text{IrCl}_3(\text{NO})$ ,  $2\text{KCl}$  und Chlor in  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  über; beide Verbindungen gehören der Oxydationsstufe  $\text{IrO}_2$  an. U. Antony hat auch Lithiumiridiumchlorid  $\text{Li}_3\text{IrCl}_6$  in sehr zerfließlichen granatrothen Nadeln dargestellt, indem er ein Gemisch aus Lithiumchlorid und Iridiumpulver erst auf 100, dann im Chlorstrom auf  $300^\circ$  erhitzte und hierauf mit Wasser auslaugte und die Lösung eindampfte <sup>1)</sup>. — Eigenthümliche Doppelchloride des Iridiums mit Phosphor oder mit Phosphor und Arsen, sowie entsprechende Doppelbromide hat G. Geisenheimer gefunden <sup>2)</sup>. Am leichtesten läßt sich die Verbindung  $\text{IrCl}_3, 3\text{PCl}_3$  herstellen. Durch Wasser werden die Verbindungen zumeist leicht zerlegt, wobei complexe Säuren entstehen, z. B.  $2\text{IrCl}_3, 3\text{H}_3\text{PO}_3, 3\text{H}_3\text{PO}_4$ , von denen auch Salze hergestellt wurden. — Ein Iridiumkaliumsulfat  $3\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Ir}_2(\text{SO}_4)_3$  beschreibt E. de Boisbaudran <sup>3)</sup>. Man verschmilzt Iridiumverbindungen bei dunkler Rothgluth mit saurem Kaliumsulfat und laugt die Schmelze mit einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Kalium aus. Es hinterbleibt das grüne Kaliumiridiumsulfat von obiger Zusammensetzung, das in reinem oder schwefelsaurem Wasser löslich, in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung aber fast unlöslich ist. Die wässrige Lösung sieht roth aus, wird aber beim Kochen blafsrosenroth und läßt mitunter dabei eine violette bis grau-violette Substanz sich ausscheiden. Macht sich diese Abscheidung bemerklich, so kann man durch Kalilauge alles in Lösung befindliche Iridium als veilchenblaues Oxyd ausscheiden. Fügt man die Kalilauge zu der kalten Lösung des Iridiumkaliumsulfats, so färbt sich dieselbe blafsblau, beim Erhitzen prachtvoll violett, worauf ebenfalls das veilchenblaue Oxyd ausfällt. Aber bei Ausscheidung dieses Oxyds wirkt der Sauerstoff der Luft mit; es handelt sich also nicht bloß um Fällung, sondern auch um Oxydation, und der Niederschlag ist Bioxyd  $\text{IrO}_2$  oder vielmehr das

1) Chem. Ztg. 17. 1893 Rep. S. 86.

2) Compt. Rend. 110. 1890 p. 1004, 1336. — 111. 1890 p. 40.

3) Compt. Rend. 96. 1883 p. 1406, 1551. — Berl. Ber. 16. 1883 S. 1494, 1678.

entsprechende Hydroxyd. — Aus dem Kaliumiridiumchlorid in wässriger Lösung fällt nach U. Antony Schwefelwasserstoff Iridiumsulfid und Bisulfid im Gemisch aus, und zwar in der Kälte  $\text{Ir}_2\text{S}_3 + 6\text{IrS}_2$ , in der Hitze aber  $\text{Ir}_2\text{S}_3 + 2\text{IrS}_2$  1). Letzterer Niederschlag ist von brauner Farbe. — Ein besonderes Interesse beanspruchen die Iridiumsulfidaminverbindungen, die Beziehungen zum Kobalt, Chrom und Rhodium zeigen. Sie sind hauptsächlich von W. Palmaer untersucht worden 2). Werden  $\text{IrCl}_3$  oder  $\text{IrCl}_4$  oder Kaliumchloriddoppelverbindungen dieser Salze mit Ammoniaklösung gekocht, so entstehen drei verschiedene Amine, die sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden, aber sämmtlich dreiwertiges Iridium enthalten. Das schwerflüchtige Amin ist  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3$ , ein krystallinisches Pulver von orangener Farbe; das leichtflüchtige bildet gelbe Nadeln von der Formel  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_3$ . Dazwischen steht das Chloropurpureoiridiumchlorid  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ , dessen tief weinrothe octaëdrische Krystalle den betreffenden Verbindungen des Kobalts und Rhodiums isomorph sind. Indessen scheint die Farbe dieser Krystalle von einer Verunreinigung durch Iridiumsalmiak  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$  herzurühren; denn auf andere Weise hergestellt erscheinen die Krystalle schwach gelb von Farbe. Es paßt dann auch im Namen die Bezeichnung „Purpureo“ nicht mehr, und deshalb ist für diese Art von Aminen (1 Atom Metall und 5 Mol. Ammoniak) nach Cleve die Bezeichnung Pentaminverbindungen richtiger; also hier z. B. Iridiumpentaminchlorid. Es werden dann weiter noch Amin-sulfate, Aminchlorosulfate, Pentaminbromide und -jodide, Hexamin- und Tetraminverbindungen beschrieben und schließlich die Analogien zwischen Basen des Iridiums und denen von Chrom, Kobalt und Rhodium ausführlich auseinandergesetzt.

Das Iridiumbioxhyd  $\text{IrO}_2$  wird nach G. Geisenheimer am besten aus iridiumsaurem Kalium  $4\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{IrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  hergestellt 3). Diese Verbindung gewinnt man beim Verschmelzen von Iridium mit Alkali und Salpeter; man ver-

1) Chem. Ztg. 17. 1893 Rep. S. 86.

2) Berl. Ber. 22. 1889 S. 15. — 23. 1890 S. 3810. — 24. 1891 S. 2090. — Ztschr. f. anorg. Chem. 10. 1895 S. 320. — 13. 1896 S. 211.

3) Compt. Rend. 110. 1890 p. 855.

schmilzt sie dann mit dem 15fachen Gewichte eines Gemisches aus äquivalenten Mengen Chlor- und Bromkalium. Die Reactionsmasse wird mit Wasser und Königswasser ausgewaschen, wobei braun reflectirende feine Nadelchen des Biorhds hinterbleiben. Wird dagegen Iridium in Luft oder Sauerstoff auf lebhaftes Rothgluth erhitzt, so entsteht amorphes Biorhd als schwarzes Pulver. Das Biorhd ist auf nassem Wege nicht angreifbar, während sich das entsprechende Hydroxhd  $\text{Ir}(\text{OH})_4$  schon in Essigsäure löst. — E. Vincent hat Verbindungen des Iridiumtetrachlorids mit den Chlorhydraten der Methyamine hergestellt, von denen das Salz  $\text{IrCl}_4 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$ , also die Verbindung mit Trimethylamin sich so leicht erhalten läßt, daß man mit ihrer Hülfe Iridium von den beigemischten Spuren des Rhodiums befreien kann <sup>1)</sup>. — Das Iridiumbisulfid  $\text{IrS}_2$  erhält man nach U. Antony durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über das oben erwähnte Lithiumiridiumtrichlorid als braunes Pulver, daß sich an der Luft und im Wasser nicht verändert, von rauchender Salpetersäure oder Königswasser aber oxydirt wird. Es ist keine Sulfosäure. An der Luft verbrennt es bei  $300^\circ$ . — A. Foltz und E. Leidié erhielten beim Erhitzen von Kaliumiridiumnitrit auf mindestens  $440^\circ$  schwarze Rückstände, die aus  $1\text{K}_2\text{O}$  und entweder 6 oder 12  $\text{IrO}_2$  bestanden und als Kalisalze einer Hexa- und Dodecairidiumsäure aufgefaßt werden können <sup>2)</sup>.

Empfindliche Reactionen auf Iridiumsalze hat E. de Voisbaudran angegeben, durch die noch  $0.001\text{ mg}$  Ir angezeigt wird <sup>3)</sup>. Als schärfster Nachweis wird folgende Arbeitsweise empfohlen. Das Iridiumsalz wird mit Schwefelsäure, hierauf mit salpetersaurem Ammon und Salmiak versetzt und erhitzt. Es tritt in Folge einer Bildung von Ammoniumchloroiridat eine rosenrothe Farbe auf. Die färbende Substanz ist in reinem Wasser löslich, aber nicht in Wasser, das Schwefelsäure oder saures Ammonsulfat enthält.

1) Compt. Rend. 100. 1885 p. 112.

2) Ebenbas. 120. 1895 p. 1341.

3) Ebenbas. 96. 1883 p. 1336.



## Organische Chemie.

### Cellulose und ihre Umwandlungsprodukte.

Die Cellulose gehört zu den Kohlenhydraten und zwar zu den in der Natur am meisten verbreiteten. Sie kommt in sämtlichen Geweben der höheren, sehr oft auch der niederen Pflanzen vor und bildet in den Pflanzen die Zellwandungen (Membranen), wovon sie ihren Namen erhalten hat. Junge, noch zarte Pflanzenorganismen haben fast reine Cellulosezellwandungen. Bei älteren, namentlich verholzten Zellen sind die Membranen dagegen von incrustirenden Stoffen durchdrungen, die man mit dem Namen Lignin belegt. Außerdem wandern stickstoffhaltige organische und endlich verschiedene anorganische Stoffe in die Pflanzencellulose ein, so daß sie thatsächlich nur selten rein in der Pflanze vorkommt.

Die Reindarstellung von Cellulose beruht hauptsächlich auf der Beständigkeit dieses Kohlenhydrats gegen die meisten Reagentien und der Unlöslichkeit der Cellulose in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Natürlich wählt man von vornherein möglichst reinen Zellstoff, wie Baumwolle (Watte), Leinenfaser, Filtrirpapier od. dgl. m. und wäscht ihn dann nach einander mit Aether, Alkohol, Wasser, Säuren, Alkalien, Flußsäure u. s. w. aus, wobei die Cellulose nicht nur nicht angegriffen wird, sondern auch äußerlich ihr Ansehen nicht wesentlich ändert, z. B. die Fadenform beibehält. Hierbei ist aber zu beachten, was W. Hoffmeister, T. Pfeiffer u. A. mitgetheilt haben<sup>1)</sup>. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, selbst beim Kochen mit Wasser, mehr noch beim Erhitzen des Zellstoffs im Dampfstopf treten chemische Einwirkungen auf; so geht z. B. ein Theil der Cellulose in gährungsfähigen Zucker über, auch ändern sich die Löslichkeitseigenschaften der Cellulose. Ähnliches gilt von der Anwendung eines Gemisches aus verdünnter Salzsäure ( $D = 1.05$ ) mit eben genügenden Mengen von Kaliumchlorat bei Zimmertemperatur. Dagegen wird als ausgezeichnetes Lösungsmittel für die incrustirenden Stoffe Eisessig bei 88 bis 92° empfohlen, ferner zur Beseitigung von etwa vorhandener Stärke Eisessig mit

1) Chem. Centralbl. (3) 19. 1888 S. 1211. — 1889<sup>a</sup> S. 30, 721. — 1890<sup>1</sup> S. 112.

einigen Tropfen concentrirter Salzsäure bei 86 bis 90°. Nach H. Taub befindet sich unter den durch kochendes Wasser ausgezogenen Stoffen aus Cellulosepapier, Filterpapier, Holz u. s. w. stets eine Zuderart, die jedoch nicht Dextrose ist<sup>1)</sup>. Auf diesen Zuder ist auch die Rothfärbung von Filterpapier durch Phloroglucin und Salzsäure zurückzuführen, und keineswegs auf einen Gehalt an incrustirender Substanz. Bei einem Drucke von 20 Atm. wird Cellulose bei Gegenwart von Wasser vollständig hydratirt und in die Zuderart  $C_{12}H_{22}O_{11}$  übergeführt. Besonders erschwert wird die Reindarstellung von Cellulose direkt aus pflanzlichen Material dadurch, daß die Pflanzencellulose kein einheitlicher chemischer Körper zu sein scheint.

Die Chemie der pflanzlichen Zellmembranen hat eine außerordentlich häufige Bearbeitung gefunden, ohne daß ein vollständiger Abschluß zur Zeit erreicht wäre. Es ist unmöglich, hier mehr als andeutungsweise auf diese interessanten Arbeiten einzugehen. — E. Schulze stellte fest, daß die aus verschiedenen Samen gewonnene Cellulose beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Glykose liefert, weshalb sie als polymeres Anhydrid des Traubenzuckers angesehen werden kann<sup>2)</sup>. Ferner ergeben die durch verdünnte Säuren schwer angreifbaren Bestandtheile der Zellwandung bei der Hydrolyse (d. h. Wasseraddition) Dextrose und Mannoße. Endlich ist auch aus sorgfältig durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gereinigter Cellulose mitunter Xylose erhalten worden, und zwar, wie sich ergab, aus der Cellulose beigemischtem Holzgummi. Alle Celluloseforten hinterlassen bei Behandlung mit starker Schwefelsäure einen Rückstand, der mit Chlorzinkjod keine Blaufärbung giebt, aber organischer Natur ist. Auf Grund dieser und anderer Untersuchungsergebnisse glaubt Schulze die Bestandtheile der Zellmembranen wie folgt eintheilen zu können: (1) Eigentliche Cellulose, die durch verdünnte Mineralsäuren, durch Alkalien und durch das Schulze'sche Reagens nur wenig angegriffen wird, sich in Kupferoxydammoniak auflöst und bei der Hydrolyse Dextrose giebt (daher auch Dextrocellulose genannt); (2) ein celluloseartiger Bestandtheil, welcher in Mannoße überführbar ist und

1) Dingl. polyt. Journ. 273. 1889 S. 276.

2) Berl. Ber. 23. 1891 S. 1098. — 24. 1891 S. 400, 694, 2277, 3575.

Mannoso- oder Mannocellulose zu nennen wäre, und (3) die Hemicellulosen, d. h. Stoffe, die gegen heiße verdünnte Mineralsäuren sehr wenig widerstandsfähig sind, von Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden aufgelöst werden und bei der Hydrolyse Galactose, Arabinose, Xylose u. s. w. liefern, weshalb sie unter den Bezeichnungen Galactan, Araban, Xylan u. s. w. unterschieden werden sollen. — Dagegen sind nach Tollens in den verholzten Zellen, deren Wandungen mit incrustirender Substanz beladen sind Cellulose, Holzgummi und gewisse, nicht näher bezeichnete, aromatische Substanzen zu unterscheiden, die mehr oder weniger eng mit einander verbunden sind<sup>1)</sup>. — Zahlreich und bedeutend im experimentellen Theile, mitunter etwas gewagt in den darauf gegründeten Schlüssen sind ferner die Arbeiten von C. F. Croß und E. J. Bevan, die zum Theil in Gemeinschaft mit E. Beadle, E. Smith u. A. ausgeführt worden sind<sup>2)</sup>. Sie haben zum großen Theile den Zweck, die chemische Constitution der Cellulose näher aufzuklären. Bei diesen Untersuchungen wurde vielfach ein neues Lösungsmittel für Cellulose verwendet, welches aus concentrirter Salzsäure besteht, die mit der Hälfte ihres Gewichts an Zinkchlorid versetzt ist und dann  $D = 1.44$  besitzt. Dieses Lösungsmittel löst reine Cellulose augenblicklich und ohne sie chemisch zu verändern, was Salzsäure für sich allein thun würde. Der Grund dafür liegt offenbar darin, daß durch Zugabe von Zinkchlorid die Concentration der Wasserstoffionten und damit die chemische Wirksamkeit der Salzsäure vermindert wird. 50 procentige Zinkchloridlösung allein vermag allerdings ebenfalls Cellulose zu lösen, jedoch erst nach und nach und beim Erwärmen; die Zinkchloridsalzsäure ist also zweifellos vorzuziehen. Gegen Pflanzenfasern verhält sie sich nun verschieden: sie löst rohe Baumwolle oder rohen Flachß nicht auf, dagegen leicht und schnell Jute, Pignocellulose und manche Adipocellulosen, die hierbei keinerlei Aenderung erfahren. Löst man dagegen Cellulose in Zinkchloridlösung und erhitzt allmählich auf 120 bis 135°, so destillirt Wasser ab, das reichlich Furfural (Aldehyd der Brenz-

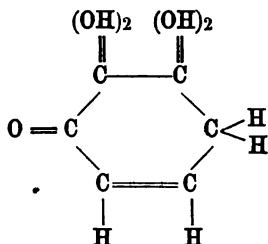
1) Ztschr. f. angew. Chemie. 1897. S. 136.

2) Chem. News 61. 1890 p. 123. — 63. 1891 p. 66. — 65. 1892 p. 77. — 68. 1893 p. 225, 235. — 69. 1894 p. 236. — Berl. Ber. 26. 1893 S. 2520. — 27. 1894 S. 1061. — 28. 1895 S. 1940.

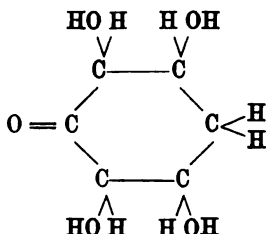
schleimsäure  $C_4H_3O_6COH$ ) enthält, was auf chemische Abspaltungen schließen läßt. Gereinigte Baumwolle löst sich in Zinkchloridsalzsäure und kann daraus als Hydrat (in Laugen vollständig löslich) ausgeschieden werden. — Was nun die Constitution der Cellulose anlangt, so können wir mit Franchimont annehmen, daß in diesem Kohlehydrat jedenfalls eine Gruppe  $C_6$  vorkommt. Da wir ferner aus der Cellulose Ester von der Art eines Triacetats und Trinitrats bilden können, so müssen in ihr drei alkoholische Wasserreste vorhanden sein. Führt man eine Acetylierung der Cellulose in der Zinkchloridlösung durch, so scheint ein Pentacetat zu entstehen; es kann dies nur möglich sein durch Hydroxyladdition in der Lösung oder Hydrolyse von Aldehydgruppen mit Umwandlung der Wasserrestpaare in die Gruppe  $O(CH_3CO)$ . Die letzte Auffassung gründet sich auf die zweifellos richtige Annahme, Cellulose sei ein complexes Anhydrid. An sich würde ja die erstgenannte Meinung richtiger erscheinen, weil Cellulose weder Keton- noch Aldehydreaction giebt; aber, wie erwähnt, läßt sich Furfuröl daraus gewinnen, das ein Aldehyd ist, und so muß Sauerstoff in aldehydartiger Bindung in der Cellulose angenommen werden. Vielleicht enthält sie die Gruppe  $O < \begin{smallmatrix} CH= \\ CH= \end{smallmatrix}$ , in welchem Falle das Pentacetat von einem

Cellulosehydrat abgeleitet werden müßte. Weitere theoretische Unterlagen bieten die Eigenthümlichkeiten der Benzooate. Das Dibenzooat hat die Formel  $C_6H_5O_3(C_7H_5O_2)_2$  und läßt sich nach Auflösung in Essigsäureanhydrid durch Natriumacetat in ein Triacetylmonobenzooat überführen, wie man denn auch ein Cellulosemonobenzooat darstellen kann. Darnach scheinen wenigstens 4 Sauerstoffatome in  $C_6H_{10}O_5$  als OH vorhanden zu sein. Die Cellulosen ferner, welche bei der Hydrolyse Furfuröl liefern, scheinen ein Pentaglykosmolekül zu enthalten. Für die normale Cellulose aus Baumwolle scheint die Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}$  richtig zu sein, wie aus ihren Beziehungen zur Stärke hervorgeht; dann müßten also 8 OH-gruppen im Molekül vorhanden sein. Viele Gründe sprechen weiter dafür, daß die beiden übrig bleibenden Sauerstoffatome als Carbonyl CO vorhanden seien, z. B. die Thatfache, daß beim Verschmelzen der Cellulose mit Alkalien bei 300 bis 400° größere Mengen von Essigsäure gebildet werden. — Bezog sich dies auf die Baumwollcellulose, so

liegt die Sache bei der Cellulose aus Fute etwas anders. Diese ist nämlich Pignocellulose, und da sie sich in Zinkchloridsalzsäurelösung direct bromirten läßt, kann man wohl in ihr die Gruppe  $C_6H_8O_5$



annehmen, die sich in Complexen von  $C_{18}$  oder  $(C_6)_3$  condensirt hat. Sie wird „Reto-R-Hezengruppe“ genannt und soll mit der normalen Cellulose der Faser durch eine „Reihe von oxydirten und condensirten Abkömmlingen verknüpft sein.“ Man kann diese Angaben wenig verständlich und höchst problematisch nennen. Das einfache Molekül der eigentlichen Cellulose soll die Formel  $C_6H_{10}O_5$  besitzen:



Aber indem sich CO des einen Moleküls mit  $CH_2$  eines zweiten zu dem Bindegliede  $=CH-C(OH)=$  vereinigt, soll die Polymerisirung zu  $C_{12}H_{20}O_{10}$  u. s. w. gelingen. Die Fute-faser soll nun also enthalten (1)  $\alpha$ -Cellulose, wahrscheinlich eine Dextrocellulose, die verwandt ist mit der Cellulose der Baumwolle und des Flachses, (2)  $\beta$ -Cellulose, eine Pentacellulose, die bei Hydrolyse Furfurol und Essigsäure liefert, und (3) Pignon  $C_{19}H_{22}O_9$ , ein Chinon oder Chinol, das durch Chlorirung und Reduction in Derivate der trihydriphen

Phenole umgewandelt wird. — Wird die Futfaser chlorirt, so gehen die Nichtcellulosebestandtheile in Chinonchloride über, die man mit Natriumsulfatlösung weglösen kann. Es hinterbleibt dann eine glänzend weiße Masse vom Aussehen der ursprünglichen Faser, die aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cellulose zusammenge-  
 setzt ist, beide jedoch im oxybirten Zustande. In der  $\beta$ -Cellulose waren Methoxylgruppen nachweisbar, so daß man sie als  $C_{17}H_{29}O_{15} - O - CH_3$  auffassen kann (ein Cellulosehydrat  $3C_6H_{10}O_5, H_2O$ ). — In dem Spartgrase (Sparto) und im Faserstroh wurden ebenfalls oxybirte Cellulosen aufgefunden, die reichlich Furfurol lieferten, aber im übrigen die Reactionen der Pentosen nicht gaben. Diese Drycellulosen scheinen eine Folge des Wachstums der Pflanzen zu sein. Uebrigens unterschied sich die Strohcellulose von der aus Sparto durch ihre viel stärker reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung, so daß die Carboxylgruppe in den beiden Cellulosesorten verschiedene Stellung im Molekül haben müssen. Auch G. de Chalmot hat schon früher auf Vermehrung oder Abnahme der Furfurol gebenden Substanzen in den Pflanzenorganismen bei Reimung und Wachstum hingewiesen<sup>1)</sup>. — Werden furfurolgebende Pflanzengewebe mit Säure gekocht, so ist das Furfurol im Destillate stets von flüchtigen Säuren begleitet, darunter Ameisensäure, auch Essigsäure. In verholzter Cellulose sind leicht Reactionen der Acetylgruppe nachzuweisen. Die Bindung  $CH = CH$  soll daher nicht bloß in der „Keto-Resorcingruppe“ der Pignocellulosen, sondern auch in den Seitenketten auftreten und durch Wechselwirkung zwischen Aldehydgruppe und Essigsäurerest entstanden sein  $(COH)^I + (CH_3COO)^I = CO_2 + H_2O + (C_2H)_2^{II}$ . — W. E. Hancock und D. W. Dahl wollen in einer Leguminosenart eine besondere Sorte von Pignocellulose entdeckt haben; E. E. Vahly und J. E. Chorley halten sie für ein Gemisch oder eine Art Verbindung aus  $4C_6H_{10}O_5 + C_5H_{10}O_5$  (Pentosane oder Holzgummi) +  $C_{19}H_{18}O_8$ , in welcher letzterer Verbindung die ketonartige Gruppe enthalten sein soll<sup>2)</sup>. — Endlich sei erwähnt, daß E. Gilson von der durch Chlorzinkjod blau zu färbenden

1) Berl. Ber. 27. 1894 S. 1489.

2) Chem. News 72. 1892 p. 16. — Berl. Ber. 28. 1895 p. 922.

Cellulose der pflanzlichen Zellmembran, aber nur von dieser, ein Krystallisationsvermögen beobachtet haben will<sup>1)</sup>. Diese Krystallisation der Cellulose kann sowohl innerhalb, wie außerhalb der Zelle erzielt werden; so löst man z. B. reine Cellulose in Kupferoxydammoniak auf und läßt die Lösung so lange in schlecht verschlossenem Gefäße stehen, bis alles Ammoniak entwichen ist. Der entstandene Niederschlag wird einige Tage lang mit Salzsäure ausgewaschen, bis er kupferoxydfrei ist, dann mit Wasser von Säure befreit und mikroskopisch untersucht; er soll aus Sphärokrystallen von Cellulose bestehen.

Von physikalischen Eigenschaften der Cellulose, die neuerdings bekannt geworden oder zur Untersuchung gekommen sind, sei das optische Verhalten der Lösungen erwähnt; es haben sich hauptsächlich A. Levallois und A. Béchamp damit beschäftigt<sup>2)</sup>. Verwendet wurde die Kupferoxydammoniaklösung von auf verschiedenem Wege bereiteter reiner Cellulose, ferner die sog. lösliche Cellulose. Es scheint so, als ob es inaktive und aktive Modificationen gebe, ähnlich wie bei Weinsäure; auch schwanken die Angaben über die Größe des Drehungsvermögens sehr erheblich, und endlich wird zwar meist von Rechts-, in einem Falle jedoch auch von Linksdrehung berichtet, so daß also ein brauchbares Resultat noch nicht vorliegt. — G. Fleury hat die spezifische Wärme der Cellulose bestimmt und für den trocknen Zustand zu 0.366, für Cellulose mit 70/o Wasser zu 0.41 gefunden<sup>3)</sup>.

Chemische Eigenschaften der Cellulose sind ja schon in großer Zahl erwähnt worden, und somit handelt es sich hier nur noch um Mittheilungen über einige anderweite Arbeiten. Zunächst sei der Beobachtung von C. D. Weber gedacht, nach der die schwachsaure Natur der Cellulosefaser beim Färben eine gewisse Rolle spielen kann; so wird Baumwolle in einer farblosen Benzollösung von Rhodaminbase intensiv und ziemlich echt gefärbt, was vollständig acetylrte Cellulose nicht mehr thut, da sie ihren sauren Charakter verloren hat<sup>4)</sup>. Auf einer Umwandlung der Cellulose in eine vielleicht säureähnliche Verbindung

1) Chem. Centralbl. 1893<sup>2</sup> S. 530.

2) Compt. Rend. 99. 1884 p. 43, 1027, 1122. — 100. 1885 p. 368.

3) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 175.

4) Jahrb. d. Chemie 9. 1899 S. 449.

behufs besserer Fixirung der Farben beruht die sog. Animalisation der Cellulose, welche G. Witz angegeben hat (D.R.P. 24173) und die das Verhalten der Baumwolle dem der animalischen Wolle (daher die Benennung des Verfahrens) annähern soll<sup>1)</sup>. Es handelt sich um die Einwirkung oxydirender Agentien, wie Chlorkalkauszug, Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, Kaliumchlorat, Chromate, lange Einwirkung der Luft u. s. w. Die oxydirte Baumwolle färbt sich direct mit Farbstoffen basischer Natur (im allgemeinen mit allen den Farbstoffen, die unlösliche Tannate bilden), dagegen nicht mit sauren Farbstoffen. Jedoch haftet die Farbe an der oxydirten Baumwolle nicht sonderlich fest; sie wird schon beim Kochen mit Wasser etwas und durch alkalische Flüssigkeit vollständig abgezogen. Durch die Behandlung mit Alkalien verliert sie aber die Fähigkeit nicht, sich von neuem direct auszufärben. Interessant ist, daß die oxydirte Baumwolle auch aus manchen Salzen die Basen ausscheidet und fixirt (Salze des Eisens, Aluminiums, Vanadiums u. s. w.). Auf einer Umwandlung der Cellulose in Dry- oder Chlorocellulose beruht auch das von F. Goppelsroeder angegebene Verfahren, auf Baumwoll- oder Feinenzug farbige Musterungen auf hellem Grunde zu erzeugen<sup>2)</sup>. Man tränkt die Zeuge mit Lösungen von Salpeter, Kochsalz, chlorsaurem Kalium od. dgl. m. und legt sie in 8 bis 16 facher Lage auf ein als Kathode dienendes Platinblech, worauf man der Musterung entsprechend die oberste Lage mit der positiven Electrode berührt. Durch die an letzterer frei werdenden Anionen der angewendeten Salze wird die Faser an den Berührungsstellen verändert und färbt sich dann in einer Farbstofflösung von geeigneter Beschaffenheit nur an diesen Stellen aus. — Nach E. F. Croß und E. J. Devan wird Cellulose beim Kochen mit 60 procentiger Salpetersäure in Drycellulose umgewandelt, wobei sie aber ihre Structur vollständig verliert<sup>3)</sup>. Zunächst soll eine Hydrocellulose entstehen, die weiterhin in Drycellulose  $C_{18}H_{26}O_{16}$  und schließlich in Oxalsäure übergehen soll. Aber 30% von der angewendeten Cellulose widerstehen in Form der Drycellulose der Salpetersäure und bilden eine Gallerte, die in verdünnten Alkalien völlig löslich ist und hieraus durch Säuren,

1) Dingl. polyt. Journ. 250. 1883 S. 271.

2) Ebendaf. 254. 1884 S. 42.

3) Chem. Ind. 6. 1883 S. 353. — Chem. News 49. 1884 p. 257.



Salzlösungen u. s. w. vollständig abgeschieden werden kann. Durch Jod wird die Verbindung  $C_{18}H_{26}O_{16}$  nicht gebläut; durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure entsteht eine rechtsdrehende dextrinartige Substanz, bei Nitrirung bildet sich  $C_{18}H_{23}(NO_2)_3O_{16}$  Trinitrocellulose. Nach J. Lisschütz erhält man eine orybirte Cellulose aus Kiefernholz besonders bequem, wenn man ein Gemisch mit 32%  $H_2SO_4$  und 18 bis 20%  $HNO_3$  zu 10 bis 15 Gwthl. auf 1 Gwthl. Holz bei 45 bis 60° 14 bis 16 Stunden lang einwirken läßt<sup>1)</sup>. Die Schwefelsäure hat dabei den Zweck, das Wasser zu binden, liefert aber auch ziemliche Beträge von Celluloseschwefelsäure, die durch Salpetersäureeinwirkung Oxalsäure ergibt. Das völlig rein gewaschene Product aus dem Holze ist weiß und seidenglänzend (1.5 bis 1.8% Aschengehalt); die Ausbeute betrug 38 bis 41%.

Ueber die Zusammensetzung der Drycellulose bestehen noch Zweifel. Nach Koelting und Rosenstiehl soll die von Witz dargestellte Verbindung die Formel  $C_{24}H_{40}O_{21}$  besitzen, während A. Rastjukoff ihre Zusammensetzung zu  $C_{18}H_{30}O_{16}$  bestimmte<sup>2)</sup>. Letzterer fand, daß sie aber überhaupt kein einheitlicher Körper, sondern aus gewöhnlicher Cellulose und eigentlicher Drycellulose gemischt sei. Der letzteren soll die Formel  $C_6H_{10}O_6$  zukommen; doch ist sie noch nicht rein dargestellt worden. Nach J. B. Lindsay und B. Tollens soll auch die sog. Holzpectinsubstanz eine Art Drycellulose von der Formel  $C_{36}H_{60}O_{33}$  sein<sup>3)</sup>. Die von P. Vignon durch Einwirkung von chlorsaurem Kalium und Salzsäure bei etwa 100° aus Baumwolle erhaltene Substanz soll aus 25% Cellulose und 75% Drycellulose  $C_{24}H_{38}O_{21}$  bestehen<sup>4)</sup>. Dieses Gemisch löst sich mit goldgelber Farbe in Kalilauge; die Flüssigkeit reducirt Fehling'sche Lösung. Beim Ansäuern der alkalischen Drycelluloselösung entsteht ein weißer Niederschlag. Mit einer Lösung von Fuchsin in Schwefelsäure färbt sich die Drycellulose intensiv violett, daher sie aldehydartige Funktionen besitzen soll. Mit Jod und Schwefelsäure wird die Drycellulose schneller blau, als Cellulose. B. S. Bull nennt die mit Hülfe von 60 procentiger

2) Berl. Ber. 24. 1891 S. 1186.

3) Bull. Soc. Mulh. 62. 1892 p. 493.

4) Zieb. Ann. 272. 1893 S. 288.

4) Compt. Rend. 125. 1897 p. 448.

Salpetersäure aus Baumwolle bei der Temperatur des siedenden Wasserbads erhaltene Substanz  $\beta$ -Drycellulose<sup>1)</sup>). Sie löst sich klar in Ammoniak, verdünnten Alkalien, Sodaaufsüßung u. s. w. und giebt mit Wasser einen gallertartigen Brei. Ihre Zusammensetzung entspricht wahrscheinlich der Formel  $C_{16}H_{27}O_{14} = C_{16}H_{21}O_8(OH)_6$ . — Aus allen diesen Mittheilungen geht hervor, daß es entweder, was ja leicht möglich ist, verschiedene Drycellulosen giebt, oder daß eben die Versuche zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung noch ohne Erfolg geblieben sind.

Günstiger liegt die Sache mit der schon mehrfach erwähnten Hydrocellulose, die sich bildet, wenn man Schwefelsäure (etwa 75 procentige) auf Cellulose einwirken läßt. Sie soll die Formel  $(C_{12}H_{22}O_{11})_n$  besitzen, wird auch Amyloid genannt und bildet nach der gewöhnlichen Ansicht den Oberflächenbestandtheil des bekannten Pergamentpapiers oder vegetabilischen Pergaments. Etwas abweichende Meinung bezüglich der Beschaffenheit dieses viel verwendeten Präparats hat B. G. Guignet ausgesprochen<sup>2)</sup>; nach ihm ist nämlich Pergamentpapier ein gewöhnliches Cellulosepapier, dessen Poren mit colloidalen Cellulose ausgefüllt sind. Diese colloidale Cellulose erhält man, wenn man mit Salz- und Flußsäure ausgewaschenes und dann sorgfältig getrocknetes Filterpapier mit 50 grädiger (62.5-procentiger) Schwefelsäure durchtränkt. Es entsteht dann eine transparente gallertartige Masse, die im Ueberschuß der Schwefelsäure sich nicht verändert, wenn Erhitzung vermieden wird, dagegen in Dextrin übergeht, wenn man bis 100° erwärmt. Beim Auswaschen mit Wasser löst sich die Gallerte allmählich; dagegen kann man die colloidale Cellulose mit Spiritus rein waschen. Sie giebt alsdann mit Wasser eine milchig getrübbte Flüssigkeit, die unverändert durch das Filter läuft und beim Kochen keine Veränderung erleidet. Gegen das Licht betrachtet erscheint die Flüssigkeit orangefarbig; im Saccharimeter läßt sie gelbes Licht nicht durchgehen, ergiebt sich aber bei anderweiter Versuchsanordnung als schwach rechtsdrehend. Zusatz von kleinen Mengen Säure oder Salz bringen die Flüssigkeit zum Gerinnen; Alkohol fällt die colloidale Cellulose aus. Pektine ist kein Reduktionsmittel und

1) Jahrb. d. Chemie 7. 1897 S. 151.

2) Compt. Rend. 108. 1889 p. 1258.

wird nicht von Jod gebläut; vorsichtig getrocknet bildet sie halbdurchsichtige glänzende Häutchen, die in Wasser erst aufquellen, dann sich lösen. Durch schnelles Eintauchen in 78 procentige Schwefelsäure werden sie der Hauptmasse nach unlöslich, zu einem kleinen Theile in Dextrin umgewandelt. — Aus Lösungen von Cellulose in Kupferoxydammoniak oder in 50 procentiger Zinkchloridlösung kann man nach C. F. Groß und E. J. Devan Auscheidung von Cellulosehydraten erhalten, welche sich in starker Natronlauge auflösen<sup>1)</sup>. — Unsere Kenntnisse über die Cellulose gründen sich nach G. Bunde und R. Wolfenstein hauptsächlich auf den leichten Zerfall derselben zu Dextrin und Glykose<sup>2)</sup>. Demgemäß faßt man die Cellulose gewöhnlich als Condensationsprodukt dieser beiden Kohlenhydrate auf. Zwischenprodukte des Abbaus der Cellulose zu Dextrin und Glykose sind die Dry- und Hydrocellulose. Erstere ist vorläufig noch nicht als einheitliche Substanz erwiesen; die verschieden dargestellten Drycellulosen weichen in ihrer Zusammensetzung stark von einander ab. Aber auch die Angaben über die Hydrocellulose widersprechen sich vielfach. Gewöhnlich wird nach Girard als typische Hydrocellulose die Verbindung  $C_{12}H_{22}O_{11}$  angesehen: sie ist aber sicher nicht das erste Hydrolyseprodukt bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose, sondern vielmehr ein entferntes Spaltungsprodukt. Bei Untersuchungen der Verfasser stellte sich nun heraus, daß auch die sog. Drycellulose eine hydrolysirte Cellulose sei. Läßt man Wasserstoffsuperoxyd auf möglichst reines Filtrirpapier bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, wobei das Reagens nach der Gleichung  $H_2O_2 = O + H_2O$  sowohl oxydirend, wie wasserabbirend zur Geltung kommen kann, so entsteht eine Drycellulose von niedrigerem Molekulargewicht, welche Hydracellulose genannt werden soll. Ihre Formel ist  $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ , so daß die Cellulose wahrscheinlich  $(C_6H_{10}O_5)_6$  sein dürfte. Die Hydracellulose besitzt stark reducirende Eigenschaften, verbindet sich mit Phenylhydrazin und färbt sich mit fuchsin-schwefliger Säure roth. Was man bisher Drycellulose nannte, scheint von dieser Hydracellulose ziemlich große Mengen zu enthalten. Durch Alkalien wird sie in alkoholartige Körper, nämlich Cellulose, und Säure zerlegt. Diese säure-

1) Chem. News 61. 1890 p. 87. 2) Berl. Ber. 32. 1899 S. 2493.

ähnliche Substanz soll Acidcellulose heißen. Man erhält dieselbe, indem man Hydracellulose mit der 10fachen Menge an 10 procentiger Natronlauge kocht, nach dem Verdünnen abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert. Es entsteht ein flockiger Niederschlag, der außerordentlich schwer rein zu waschen ist. Die Acidcellulose läßt sich auch direct aus Cellulose durch Einwirkung von 30 procentiger Natronlauge oder von Schweizer'schem Reagens (d. i. ammoniakalische Kupferoxydlösung) gewinnen. Sie besitzt keine reducirenden Eigenschaften und bildet kein Hydrazon, löst sich aber leicht in Natronlauge auf, ebenso in concentrirter Salzsäure, aus welcher letzterer Lösung sie beim Verdünnen oder beim Neutralisiren mit Natronlauge sich unverändert wieder ausscheidet. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird die Acidcellulose aber durch Hydrolyse in eine stark reducirende, nicht mehr ausfällbare Substanz umgewandelt. Wird Acidcellulose getrocknet, so wird sie hellgrau, hart, spröde und unlöslich in Natronlauge in Folge des Uebergangs in ein Lacton. Die feuchte Acidcellulose hat wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{36}H_{62}O_{32}$  und das Lacton  $C_{36}H_{60}O_{31}$ . — Endlich wurde constatirt, daß die Produkte der Nitrirung von Cellulose, Hydracellulose und Acidcellulose identisch und zwar Nitrohydrocellulose sind.

Bekannt sind seit langer Zeit die Ester der Cellulose von der Salpetersäure, die man für gewöhnlich Nitrocellulosen nennt; aber auch Acetate, Benzoate u. s. w. sind hergestellt worden und besitzen theilweise ein besonderes Interesse. Einige dieser Verbindungen sind schon erwähnt. Das Cellulosebenzoat erhält man nach Baumann, wenn man eine alkalische Cellulosehydratlösung mit Benzoylchlorid versetzt<sup>1)</sup>. Die Benzoate sind in Eisessig löslich, werden aber aus dieser Lösung durch Wasser in weißen Flocken wieder abgeschieden. Sie schmelzen und zerfallen sich in höheren Temperaturen unter Abgabe von Benzoesäure. Das Cellulosebibenzoat hat die Formel  $C_6H_8(C_7H_5O_2)_2O_3$  und löst sich in Essigsäureanhydrid; es wurde schon oben (S. 347) über dasselbe berichtet. Ebenso ist dort bereits ein Pentaacetat erwähnt. Unter den Celluloseacetaten ist weiter das von Croß und Devan hergestellte Tetraacetat interessant, welches beim Erwärmen von Cellulose mit Acetylchlorid bei Gegenwart

1) Berl. Ber. 19. 1886 S. 3218.

von essigsaurem Magnesium entsteht:  $C_6H_{10}O_5 + 2CH_3COCl + (CH_3COO)_2Mg = C_6H_8(C_2H_3O_2)_4O_5 + MgCl_2 + 2H_2O$  (vergl. auch D.R.P. 85329)<sup>1)</sup>. In ähnlicher Weise wird auch ein Tetrabutyrat gewonnen. Beide bilden mit Eisessig, Chloroform u. s. w. colloidale Lösungen, die nach dem Verdunsten collobiumähnliche Häutchen hinterlassen, welche jedoch nicht explosibel, ja nicht einmal entflammbar sind, wie Collobium. Das Tetraacetat wird nach einem französischen Patente von H. v. Donnersmarck fabrikmäßig hergestellt und zur Bereitung von durchsichtigen Fäden (künstliche Seide!), Platten, Films u. s. w. verwendet. Wird Cellulose längere Zeit mit conc. Salzsäure digerirt, so löst sie sich unter chemischer Veränderung auf. Wird sie abgeschieden, so bildet sie ein weißes Pulver, das sich in warmer Lauge unter Gelbfärbung auflöst. Hierdurch werden einige Wasserreste so in ihrer Natur verändert, daß beim Kochen der Alkalicellulose mit Essigsäureanhydrid des Diacetat einer Verbindung mit 18 Kohlenstoffatomen entsteht. — Eine acetylrte Cellulose hat J. H. Straup dargestellt, indem er ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose einwirken ließ<sup>2)</sup>. Es soll sich dabei um Addition des Anhydrids handeln. Die Verbindung krystallisirt aus Essigäther oder Alkohol in schönen langen Nadeln und schmilzt bei 228°. Sie ist wahrscheinlich identisch mit einer von Franchimont beschriebenen acetylrten Triglykose, die 5, vielleicht sogar 7 Acetylgruppen enthält. Eine Hexaacetylcellulose  $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$  entsteht beim Erwärmen von Cellulose mit 7 Gmthl. Essigsäureanhydrid auf 180° als flockige, leicht verseifbare Masse. — Cellulose thiocarbonat erhielten Croß, Bevan und Beadle, als sie  $C_{12}H_{20}O_{10} + 4NaOH + 2Cl_2 + 30$  bis 40  $H_2O$  zur Wechselwirkung brachten<sup>3)</sup>. Die Verbindung scheint die Zusammensetzung  $CS < \begin{smallmatrix} OX \\ SNa \end{smallmatrix}$  zu besitzen, worin X einen Cellulose- oder Alkalicelluloserest bedeutet. Das Thiocarbonat schwillt mit Wasser sehr stark auf und löst sich schließlich. Aus der Lösung läßt es sich durch Kochsalz wieder ausscheiden.

1) Chem. News 63. 1891 p. 66. — Ztschr. f. angew. Chemie 1899 S. 5. 2) Berl. Ber. 32. 1899 S. 2413.

3) Chem. News 67. 1893 p. 236. — Berl. Ber. 26. 1893 S. 1090. — Chem. Centralbl. 1893<sup>3</sup> S. 32, 319.

Läßt man dagegen die sehr zähe Flüssigkeit längere Zeit stehen, so gerinnt sie unter Abscheidung von Cellulosehydrat  $2C_{12}H_{20}O_{10}$ ,  $H_2O$ . Wird das Thiocarbonat wiederholt in Wasser gelöst und durch Alkohol ausgefällt, so entsteht schließlich das Natriumsalz einer Alkalicelluloseeranthogensäure  $CS \begin{smallmatrix} \text{OXONa} \\ \text{SNa} \end{smallmatrix}$ . In diesem

Celluloseeranthogenat ist allerdings die Gruppe X von wechselnder Zusammensetzung.

Interessant sind die Mittheilungen über Gährung der Cellulose. Versuche von Popoff haben zuerst wahrscheinlich gemacht, daß im Cloakenschlamme durch Fermente die Cellulose in Kohlenbioxyd und Methan umgewandelt werde, und F. Hoppe-Seyler fand diese Angaben bestätigt <sup>1)</sup>. Er führte nämlich den Beweis, daß gereinigter Cloakenschlamm zugesetztes Filtrirpapier zur Vergährung brachte, wobei ein Gasgemisch aus etwas über 50 Vol<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  $CO_2$ , gegen 45 Vol<sup>0</sup>/<sub>0</sub>  $CH_4$  und einigen Procenten Wasserstoff sich entwickelte. Die Fermente, welche diesen Zerfall der Cellulose bewirken, scheinen in jedem Schlamme vorhanden zu sein, der organische Bestandtheile enthält, und somit dürfte diese Gährung in gewaltigem Maßstabe an der Erdoberfläche stattfinden, soweit die Temperatur (20°) sie zuläßt. In dem Schlamme von Sümpfen findet dieser Proceß ebenfalls statt; aber die Pösslichkeit der Kohlensäure im Wasser, der Verbrauch derselben durch Pflanzen, Diatomaceen u. s. w. verursacht, daß die entweichenden Gase sehr methanreich, aber kohlenensäurearm sind. Die Cellulosegährung ist auf bestimmte Bacterien zurückzuführen, welche keine erkennbare Verschiedenheit von der als Amphobacterien durch van Tieghem bezeichneten Spaltpilzform zeigen. Der chemische Verlauf der Gährung dürfte durch die Gleichungen  $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$  und  $C_6H_{12}O_6 = 3CO_2 + 3CH_4$  wiedergegeben sein. — Nach H. Tappeiner muß man zwischen einer Sumpfgas- und einer Wasserstoffgährung der Cellulose unterscheiden <sup>2)</sup>. Die erstere tritt ein, wenn man zu einprocentiger Fleischextractlösung gereinigte Baumwolle oder Filtrirpapierbrei und dann etwas vom Inhalt des Pansen der Wiederkäuher giebt; sie liefert anfangs Methan und Kohlensäure

1) Berl. Ber. 16. 1883 S. 122. — Chem. Centralbl. (3) 17. 1886 S. 458. 775. 2) Berl. Ber. 16. 1883 S. 1734, 1740.

im Mengenverhältnisse 1 : 7, zum Ende hin im Verhältnisse 1 : 3·4. Nebenbei bilden sich Spuren von Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Aus dem Gährungsrückstande, der sauer reagirt, kann man nach Zusatz von Schwefelsäure Acetaldehyd  $\text{CH}_3\text{COH}$ , Isobuttersäure und Essigsäure abdestilliren. Die Sumpfgasgährung findet offenbar auch im Vormagen der Wiederläuer und im Dickdarm derselben, wie des Pferdes statt. Die Wasserstoffgährung erfordert als Nährflüssigkeit eine schwach alkalisch gemachte Fleischertraktlösung oder die Verwendung der Rägeli'schen Salzlösung (0·2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0·04 g  $\text{MgSO}_4$  und 0·02 g  $\text{CaCl}_2$  in 100 g Lösung); auch Ammoniumacetat, Acetamid, Asparagin u. s. w. können zugesetzt werden. Nach Zugabe von Panseninhalt entwickeln sich Wasserstoff und Kohlensäure nebst Spuren von Schwefelwasserstoff. Die Gährungsrückstände sind ebenso beschaffen, wie bei der Sumpfgasgährung der Cellulose. In der Natur liefern übrigens auch Eiweiß und eiweißähnliche Stoffe bei der Gährung Sumpfgas und Kohlensäure, wobei auch die außerordentlich giftigen Fäulnisalkaloide entstehen. Nimmt man an, daß diese von den entweichenden Gasen mitgeführt werden, so würde sich hieraus die gesundheits-schädliche Wirkung der Sumpfluft erklären lassen. — Nach W. Omeljanski sind es anaerobe Gährungserreger von der Art jener Mikroben, die die Fettsäuregährung erregen, auf deren Wirkung die Wasserstoffgährung der Cellulose zurückzuführen sein würde<sup>1)</sup>. 70% der Cellulose sollen dabei in Essig-, Butter- und andere Fettsäuren übergehen, 30% in Kohlensäure und Wasserstoff.

Eine wiederholt besprochene Frage ist die, ob Cellulose als Nährstoff gelten kann oder nicht. Nach H. Weiske erscheint beim Rind und anderen Herbivoren, beim Schweine u. s. w. ein beträchtlicher Theil der aufgenommenen Cellulose in den Fäces nicht wieder, woraus man geschlossen hat, daß dieser Antheil als Nährstoff gebient habe und im Werthe der Stärke gleiche<sup>2)</sup>. Dies ist aber nicht der Fall, denn Cellulose führt keine Eiweißersparniß herbei, wie dies Stärke und andere verdauliche Kohlenhydrate thun. W. von Rnieri bestreitet die Richtigkeit dieser

1) Chem. Ztg. 24. 1900 Rep. S. 77.

2) Chem. Centralbl. (3) 15. 1884 S. 385. — 16. 1885 S. 598. — 17. 1886 S. 153. — 1891<sup>a</sup> S. 382.

Angabe, giebt aber zu, daß mindestens beim Menschen die Menge der verdauten Cellulose sehr gering bleibe. Versuche von S. Tappin er sprechen ebenfalls dafür, daß Cellulose kein eigentlicher Nährstoff ist, während S. Wilsing der Cellulose doch einen beträchtlichen Nährwerth zugestehen möchte. Nach ihm würden 266 Thl. Cellulose hinsichtlich der Wärmeproduktion mit 100 Thl. Fett gleichwerthig sein; der verdauliche Theil der Cellulose soll aber nicht bloß der Wärmeerzeugung, sondern auch der Fettbildung dienen. Die umfänglichen Untersuchungen von N. Jung weisen zunächst nach, daß man Versuche bei Wiederkäuern und bei Pferden nicht vergleichen könne, weil der Bau des Verdauungscanals bei diesen Thieren Verschiedenheit in der Ausnutzung der Cellulose bedinge. Wie schon oben bei Besprechung der Cellulosegährung angedeutet, findet nämlich die Löslichmachung der Cellulose bei den Wiederkäuern schon im Vormagen, bei den Pferden erst im Darm statt. Ein großer Theil des Nährmaterials geht jedenfalls durch Gährung verloren und besonders hoch darf der Nährwerth der Cellulose nicht angeschlagen werden, wenn er bis zu einem gewissen Betrage auch vorhanden sein muß, wie die Fütterungsversuche mit Heilig beweisen.

Technisch wichtige Umwandlungsprodukte der Cellulose. Nachdem wir die Cellulose mehr vom rein chemischen Standpunkte aus einer Betrachtung unterzogen haben, bei der allerdings bereits wiederholt auch technisch verwertbarer Umwandlungsprodukte derselben gedacht worden ist, wollen wir uns nunmehr diesen letzteren besonders zuwenden. Es handelt sich dabei zum Theil um schon lange bekannte Präparate, denen aber auch einige Produkte erst in neuerer Zeit sich zugesellten, die vielleicht an Bedeutung in der Zukunft gewinnen werden. Eine gute schematische Uebersicht der wichtigsten Umwandlungsprodukte von Zellstoff hat S. Ferenczi gegeben<sup>1)</sup>, die wir hier folgen lassen:

1. Mechanische Zerkleinerung von Zellstoff.

a) Ersatz für Pergamentpapier: amorpher Zellstoff + Zellstofffasern.

b) Cellulith: amorpher Zellstoff.

2. Umwandlung von Zellstoff in Hydrocellulose.

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1899 S. 54.



- c) Pergamentpapier: Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Cellulose.
- d) Vulkanfaser: Einwirkung von Chlorzink.

### 3. Nitrirung von Cellulose.

(Nitrocellulosen, als Spreng- und Explosivstoffe verwendet, sollen hier nicht in Betracht gezogen werden; ebenso nicht Celluloid: Nitrocellulose + Kampher.)

- e) Pegamoldstreichmasse: Nitrocellulose + Kampher + (?) Ricinusöl.

- f) Zellstoffseide: fadenförmiger denitrirter Zellstoff.

### 4. Einwirkung von Natronlauge und Schwefelkohlenstoff auf Cellulose.

- g) Viskose: In Wasser gelöstes Celluloseethiocarbonat.

- h) Viskord: Amorpher Zellstoff aus Viskose.

Während wir die Nitrocellulosen gar nicht berücksichtigen wollen, werden wir uns auch bei den anderen schon länger bekannten Präparaten kurz fassen und ebenso rein mechanische Verfahren nicht ausführlicher besprechen.

a) Ersatz für Pergamentpapier wird nach S. Ferenczi <sup>1)</sup> aus äußerst fein gemahlenem Sulfitzellstoff gewonnen. Die Arbeit geschieht im Holländer mit stumpfen Messern, wobei eine schleimige Masse entsteht. Diese wird zu Papier verarbeitet, welches fast so durchsichtig und wasser- und fett dicht ist, wie Pergamentpapier, an dessen Stelle es verwendet wird. Man vermuthet, daß bei der Vermahlung des Zellstoffs ebenfalls Hydrocellulosebildung stattfindet, wie bei der Herstellung des eigentlichen Pergamentpapiers. Letzteres kostet doppelt so viel, wie das Ersatzpapier, daher dieses als Verpackungsmaterial für Lebensmittel bereits fast ausschließlich zur Anwendung gelangt. Dünne, glasig durchsichtige Sorten dieser Papiergattung werden auch Pergamyn genannt. Ein guter Pergamentpapierersatz soll über einer Flamme nicht blasig werden, sondern alsbald anbrennen. Während Pergamentpapier sich zu einer faserfreien zähen Masse zerkauen läßt, giebt Ersatzpapier bei dieser Rauprobe einen kurzfasrigen Brei.

b) Cellulith wird ebenfalls aus feinst zermahlener Sulfitcellulose bereitet, nur muß hier jede Spur von faseriger Structur beseitigt und das Ganze in einen gleichmäßigen, formlosen Brei

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1899 S. 51.

verwandelt werden. Läßt man diesen dann durch Verdunstung trocknen, so erhält man Klumpen oder Blöcke von amorphem Zellstoff. Derselbe wurde zuerst von H. Brunswig hergestellt und von den Köln-Rottweiler Pulverfabriken Cellulith getauft (D.R.P. 98201). Da der ausserste fein vertheilte Zellstoff viel Luft einschließt, so muß das Gemisch aus Zellstoff und Wasser, die sog. Zellstoffmilch, ein bis zwei Stunden (z. B. durch Einleiten von Dampf) in heftigem Sieden erhalten werden. Vor diesem Kochen müßte man die Farbstoffe zusetzen, falls gefärbtes Cellulith fabricirt werden soll. Die Zellstoffmilch läuft dann durch Filter aus engmaschigem Metalltuch und wird so von ungleichmäßigen Theilchen befreit. Hierauf gelangt sie in Gefäße mit durchlässigem Boden aus dichtem Metallgewebe, durch welches Wasser abtropft, während der Zellstoff zusammensinkt und sich zugleich von den Gefäßwandungen abhebt, ohne rissig zu werden. Bei 96% Wassergehalt ist der Brei etwa von honigartiger Consistenz und giebt jetzt nur noch durch Verdunstung Wasser ab, weshalb man die Temperatur der Luft jetzt auf 40° erhöht. Die Massen schwinden immer mehr zusammen und bilden schließlich einen hornartigen Stoff mit  $D = 1.5$ . Wie Horn oder Ebonit läßt sich das Cellulith dann auch bearbeiten. Man braucht es z. B. zur Herstellung von Dichtungsringen, die durch Alkohol, Petroleum, Fette und Öle nicht angegriffen werden, aber ausreichend elastisch sind. Gemische aus Carborundum oder Smirgel und Zellbrei dienen zur Herstellung von Schleiffcheiben u. s. w.

c) Pergamentpapier entsteht bekanntlich durch Eintauchen von ungeleimtem Papier in Schwefelsäure von 50° B oder 62.5% Gehalt an  $H_2SO_4$  ( $D = 1.53$ ), wobei die Papieroberflächen in Hydrocellulose verwandelt, nach anderer Ansicht die Poren von gallertförmiger Cellulose verstopft werden (vergl. S. 353). Das Papier muß schnell und vollkommen durch Waschen und Neutralisiren von der anhaftenden Säure befreit werden. Die verschiedenen Sorten des Pergamentpapiers entsprechen Papieren von verschiedener Zusammensetzung und Blattstärke. Emballagepergament dient zur Verpackung von verschiedenen Victualien, namentlich Fetten und wiegt etwa 40 g für das qm. Seidenpergament, von dem 1 qm nur 23 g wiegt, dient als Stanniolersatz für Zuckerwaaren, Chocoladen, feine Käsesorten u. s. w. Die Einmachebüchsen schließt man mit Einsiedepergament, welches

aus besserem weißem Papier hergestellt wird und 80 bis 100 g wiegt. In den Rübenzuckerfabriken, die nach dem Osmoseverfahren arbeiten, wird Dialysirpergament gebraucht, das besonders fest sein muß und daher aus vorzüglich saugendem, knoten- und schädenfreiem Papier bereitet werden muß. Auch Pauspapiere werden fabricirt, die Farben gut annehmen.

d) Vulkanfaser. Es giebt, wie schon an verschiedenen Stellen erwähnt wurde, eine ganze Reihe von Lösungsmitteln für Cellulose. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieses Kohlenhydrat unter Umwandlung in Amorph. Das Schweizer'sche Reagens (gewöhnlich als Kupferoxydammoniak angesehen, nach Grimaux jedoch auch Kupfernitritammoniak enthaltend) löst reine Cellulose mit charakteristischen Lösungserscheinungen (Sonnenfiguren, darmähnliche Gestaltung des Innenschlauches u. s. w.) äußerst leicht unter chemischer Umwandlung derselben auf. Ohne solche Veränderung soll nach Croß und Bervan eine Lösung von 1 Gwthl. Zinkchlorid in 2 Gwthl. Essigsäureanhydrid die Cellulose in Lösung überführen. E. F. Hanausek stellte allerdings fest, daß eine eigentliche Lösung hierbei nicht erfolgt, sondern vielmehr eine Art Quellung, welche die feineren Strukturverhältnisse der Zellwandungen und die Dissociationen der Zellwandbestandtheile äußerst scharf hervortreten läßt<sup>1)</sup>. Besonders stark trat die Quellung bei Cellulosepapier auf. Aber auch die Zinkchloridlösung allein hat eine sehr bestimmte Einwirkung auf Cellulose, welche Aehnlichkeit mit der der Schwefelsäure besitzt. Man benutzt nach S. Ferenczi diese Eigenschaft von Chlorzinklösung seit 1878 zur Herstellung harter, wasserdichter Pappe, die man als Vulkanfaser-Pappe bezeichnet. Es handelt sich dabei hauptsächlich um die Herstellung dicker Pappen aus übereinander gelegten, mit Chlorzinklösung pergamentirten Einzellagen. Schwefelsäure würde für diesen Zweck nicht geeignet sein, weil sie sich nicht leicht genug auswaschen läßt und die Pappen zerstören würde. Man rollt dünnes ungeleimtes Papier ab und zieht es durch ein Chlorzinkbad, worauf man es vom Ueberschusse dieser Lösung befreit und auf eine eiserne Walze so lange aufrollt, bis die Gesamtdicke der Lagen der gewünschten Pappendicke (bis zu 10 mm) entspricht. Die einzelnen

1) Chem. Ztg. 18. 1894 S. 441.

Lagen schweißen dabei so fest zusammen, daß nach dem Waschen und Trocknen keine Schichtung zu erkennen ist. Die Pappe wird von der Walze genommen, einmal gewaschen und dann mehrere Wochen gegen Regen geschützt der Einwirkung von Luft und Wind ausgesetzt. Darauf folgt eine zweite gründliche Waschung und erneute Trocknung. Die Pappen lassen sich dann wiederum dauernd zusammenschweißen, so daß man Blöcke erzeugen kann, die sich beliebig schneiden oder sägen, drehen, bohren und meißeln lassen. Man unterscheidet biegsame oder flexible und harte Vulkanfaser. Erstere eignet sich zu Pumpenklappen, Ventilsitzen, Dichtungen u. s. w. als Ersatz für Gummi und Leder; letztere wird in Platten, Röhren, Stangen, Rollen u. s. w. umgeformt und bildet ein sehr gutes elektrisches Isolationsmaterial. Selbst Zahnräder aus Vulkanfaser werden hergestellt, die stoßfreien und fast geräuschlosen Gang des Räderwerks ermöglichen sollen. Die Vulkanfaser kommt grau, roth oder schwarz gefärbt in den Handel. — Nur kurz bemerkt sei hier, daß eine durch F. Crane erfundene Lösung von nitrirter Cellulose in Amylacetat unter dem Namen *Zapon* als Conservierungsmittel für dem Untergange nahe Altentwürde, Bücher u. s. w. empfohlen worden ist <sup>1)</sup>. Dieselbe hinterläßt auf dem Papier nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine wasserdichte Schicht, die den schon vorhandenen Zerfall aufhebt, beginnenden verhindert fortzuschreiten, und die Festigkeit des Papiers erhöht.

o). *Pegamoid* heißen Erzeugnisse des German *Pegamoid Syndicate* Ld. in Berlin, die wasserdicht gemacht sind durch einen über die Gegenstände gebrachten Anstrich, z. B. Leinen- und Baumwollgewebe, aus Papier hergestellte Ledernachahmungen, oft mit schöner und dauerhafter Färbung und Prägung versehen. Der Kamphergeruch aller *Pegamoid*-waaren deutet auf Verwendung von Celluloid hin, und angeblich besteht die Anstrichmasse aus Celluloid, welches durch Zugabe eines Erweichungsmittels, vielleicht von Ricinusöl, teigig gemacht wurde. *Pegamoid*-papier hat hellen Klang und greift sich wie thierisch gelemtes Papier an; es läßt sich gut beschreiben, die Schrift aber auch leicht wieder abwaschen. Dagegen haftet Druck fest darauf, daher es sich

1) Poffe, Handschriften-Conservirung, Dresden 1899 S. 16. — Schill, *Zapon*-Imprägnirung, Dresden 1899.

zur Herstellung wetterbeständiger Plakate eignet. Das Kunstleder ist aus Baumwollgewebe gefertigt, das mit der unbekannten Strichmasse beidseitig überzogen und dann geprägt worden ist.

f) Zellstoffseide, künstliche Seide. Ueber dieses seit 1889 bekannt gewordene Präparat berichten Chandelon<sup>1)</sup> und H. Wyß-Naef<sup>2)</sup>. Daß man Nitrocellulose (Cellulosenitrat) denitriren könne, hatten Béchamp und Blondeau zuerst erkannt, als sie Schwefelalkalien auf dieselbe einwirken ließen. Nach Béchamp hinterblieb dabei Cellulose, nach Blondeau dagegen Fulminose. Die letztere soll in Aetheralkohol und Essigäther löslich sein, sich bei 140° unter Zurücklassung von pyrophorer Kohle zersetzen und den Hauptbestandtheil des Pergamentpapiers bilden. Diese Angaben bestätigten sich indessen nach Versuchen von Chandelon nicht. De Charbonnet denitrierte Tetranitrobaumwolle  $C_{24}H_{36}(NO_2)_4O_{20}$  durch 5 bis 20-procentige Lösung von Ammoniumsulfhydrat, indem er sie in diese Lösung eintauchte und bis zur Beendigung der Schwefelabscheidung darin ließ. Aus dem Schwefelammon entstehen hierbei freies Ammoniak, Schwefel, Ammoniumhyposulfit, etwas Ammoniumnitrit und Spuren von Ammoniumnitrat. Das Ammoniak entstammt aber nicht allein dem Schwefelammonium, sondern zum Theil auch der Denitrirung des Pyroxylin, wobei Ammoniak und Wasser sich bilden. Das Produkt der Denitrirung ist fast stickstofffrei, hat aber dennoch die Eigenschaften, sich mit basischen Anilinfarben leicht auszufärben, wie das Pyroxylin selbst. Erst wenn die Denitrirung ganz vollständig ist, verhält sich auch der Rückstand fast ganz wie Baumwolle; doch ist zweifelhaft, ob diese wiederhergestellte Baumwolle aus der gewöhnlichen Cellulose besteht. De Charbonnet kam auch zuerst auf den Gedanken, aus Nitrocellulose künstliche Seide herzustellen. Er löste das getrocknete Präparat in Aetheralkohol und presste das Collobium unter starkem Druck durch sehr feine, unter Wasser stehende Glasdüsen aus. Alkohol und Aether gingen sofort in das Wasser über; der Nitrozellstoff aber bildete seidenglänzende Fäden, die sich bequem zwirnen ließen. Auch konnte das Collobium vorher beliebig gefärbt werden, so daß sogleich gefärbte

1) Chem. Ztg. 23. 1899 S. 65.

2) Ztschr. f. angew. Chemie 1899 S. 30.

Seide erhalten wurde. Aber natürlich war zunächst die leichte Entzündlichkeit dieser Seide ein Hinderniß für ihre praktische Verwerthung, und auch sonst mußten vielerlei Schwierigkeiten überwunden werden, ehe das Charbonnet'sche Verfahren technische Anwendung finden konnte. Im Jahre 1899 waren drei Fabriken mit der Ausnutzung desselben beschäftigt, die erste und größte in Besançon, eine kleinere in Spreitenbach (Schweiz) und eine dritte in Wolston (England). Die folgenden Angaben stammen von dem Director der Fabrik in Besançon, Trincano, der sich um Ausbildung des Verfahrens besondere Verdienste erworben hat.

Der geeignetste Rohstoff ist gecardete Baumwolle oder Watte. Die Nitrirung erfolgt in einem Gemisch aus 15 Thl. Salpetersäure mit  $D = 1.52$  und 85 Thl. englischer Schwefelsäure. Auf 4 kg trockne Watte kommen 35 l des Säuregemisches, welches man 4 bis 6 Stunden einwirken läßt. Der Grad der Nitrirung wird durch das Verhalten der nitrirten Watte gegen polarisirtes Licht — alle Fasern sollen in ihm gleichmäßig hellblau erscheinen — und durch die Menge Stickoxyd controllirt, welche aus 1 g Nitrozellstoff entwickelt werden kann (über 180 cem). Ist der richtige Nitrirungsgrad erreicht, so nimmt man die Nitrocellulose aus dem Säuregemisch, läßt abtropfen und preßt mit hydraulischen Pressen aus. Die Preßkuchen werden dann in hölzernen Holländern zerrissen und gewaschen (10 bis 12 Stunden lang) wobei für jedes Kilogramm trockne Baumwolle 10 hl Wasser verbraucht werden. Ist das Material völlig säurefrei, so wird es abermals ausgepreßt, so daß es nur noch 36% Wasser enthält. Dieser Wassergehalt macht die Nitrocellulose für die weitere Verarbeitung ungefährlich. In eisernen, innen verzinnnten Drehcylindern, die horizontal gelagert sind, wird nun der Nitrozellstoff mit Alkoholäther gemischt (gleiche Theile 95 proc. Alkohol und gewöhnlicher Aether; auf 100 l des Gemisches 22 kg trocknen gedachter Nitrozellstoff). Nach 15 bis 20 Stunden ist die Auflösung vollendet. Das Colloidum wird nunmehr unter 30 bis 60 Atm. Druck in Filterpressen durch 10 mm dicke Wattschichten, die zwischen Seidenbeutelstücken eingepackt sind, durch Filtration von den letzten Verunreinigungen befreit und gleichzeitig durch die ganze Masse gleichmäßig gemacht. Es muß dann noch in besondern Behältern

von 50 hl Fassungsraum unter Abschluß lagern. Die Vorgänge, welche sich hierbei abspielen und durch welche erst ein zum Verspinnen brauchbares Collobium erhalten wird, sind noch nicht aufgeklärt. Das fertige Collobium kommt dann in die Speisevorrichtungen der Spinnmaschine, stehende innen verzünnte Stahlkessel, von denen aus es unter 40 bis 50 Atm. Druck in ein Horizontalrohr läuft, das die „Seidenraupen“ oder „Seidenwürmer“ trägt. In etwa 20 mm gegenseitigem Abstand sind nämlich auf nach oben gerichteten Hahnenrohren gläserne Ausflußröhrchen angeordnet, deren Oeffnung nur 0.08 mm lichte Weite besitzt. Hier strömt das Collobium aus und erstarrt sofort unter Abkühlung des Lösungsmittels zu einem Faden. 10 bis 36 solche Fäden werden sofort von den Vorrichtungen der Spinnmaschine gefaßt und versponnen. Der fertige Faden gleicht im Anfühlen der echten Seide, ist aber um  $\frac{1}{3}$  weniger fest als diese. Dafür ist Nitrozelluloseseide noch glänzender als die natürliche. Die Seidenfäden werden in der Zwirnerei gezwirnt und in Strähne gefaselt, nachher aber bei 45° unter Gegenströmung von Luft getrocknet.

Das ist aber nun immer noch Nitrocelluloseseide, die man denitriren muß, ohne ihr den Glanz zu nehmen. Wie dies geschieht, das ist in den Einzelheiten Fabrikgeheimniß; doch ist bekannt, daß man in Besançon Alkalisulphide verwendet. Die denitrierte Seide sieht zunächst gelb aus und muß daher einer Bleichung unterworfen werden. Dies geschieht mit 400 g Chlorkalk + 800 g Salzsäure (Concentration nicht angegeben!) auf 16 kg trockne Seide; Waschen, Centrifugiren und Trocknen beendigen die Arbeit. Nur für gefärbte Seide muß noch der Färbeprocess folgen, der warm mit basischen Anilinfarben geschieht. Ein fertiges Strähnchen hat 500 m Fadenlänge; bei der feinsten Nummer gehen 220 km auf 1 kg. Die künstliche Seide wird besonders zu Posamenten, Möbel- und Vorhangstoffen viel verarbeitet.

Hier sei nun angefügt, daß auch zahlreiche andere Methoden zur Darstellung von künstlicher Seide angegeben worden sind. Einige Bedeutung hat das Verfahren von H. Pauly gewonnen (D.R.P. 98642), bei dem es sich darum handelt, Cellulose in Fadenform aus einer Lösung in Kupferoxyd-ammoniak abzuscheiden. Die so erhalten

Seide besitzt ausgezeichneten Glanz und ist billiger als die aus Nitrozellstoff gewonnene künstliche Seide; sie theilt mit dieser die verhältnißmäßig geringe Festigkeit und ist außerdem gegen warmes Wasser empfindlich, was ihr noch geringere Widerstandsfähigkeit verleiht. Verbesserungen in diesem Verfahren rühren von M. Fremery und J. Urban her<sup>1)</sup>. Baumwolle soll mit Chlorkalkauszug oxydirt oder durch Schwefelsäure in eine Art vegetabilisches Pergament verwandelt und dann erst in Kupferoxydammoniat gelöst werden. Oxy- und Hydrocellulose lösen sich nämlich leichter und schneller in diesem Reagens auf, als gewöhnliche Baumwolle. Für die aus der Lösung erhaltenen Cellulosefäden wird dann auch ein verbessertes Trocknungsverfahren angeführt. — Weiterhin hat man auch versucht, die Zusammensetzung der künstlichen Seide derjenigen der natürlichen anzunähern<sup>2)</sup> und z. B. nach dem Verfahren von A. Millar die sog. Banduraseide erzeugt (D.R.P. 88225), wobei Fäden aus Gelatine hergestellt und diese in einer Formaldehydatmosphäre unlöslich gemacht werden. Endlich sei an die freilich nicht mehr neue Mercerisation der Baumwolle erinnert, bei der es sich darum handelt, gewissen Baumwollsorten rein mechanisch (durch Spannung) den Seidenglanz zu verleihen. Hierbei verwandelt sich die flache korkzieherartig gewundene Baumwollfaser in eine runde, welche, zumal sie auch dabei das umhüllende Häutchen (die Cuticula) verloren hat, durchscheinender ist und das Licht besser reflectirt, auch bei der Verarbeitung parallelere Lagerung zuläßt als gewöhnliche Baumwolle<sup>3)</sup>. — Auf diese verschiedenen anderweiten Verfahren zur Gewinnung von künstlicher Seide kann diesmal nicht näher eingegangen werden; bemerkt sei nur, daß (wenn wir die mercerisirte Baumwolle ausscheiden) R. Passaf sie eintheilt in Collodiumseide, Gelatine- und Celluloseseide<sup>4)</sup>; zu letzterer Sorte wird z. B. das nach dem oben erwähnten Paulh'schen Verfahren hergestellte Präparat gerechnet.

g und h) Viskose und Viskoid. Es ist bereits oben (S. 357) darauf hingewiesen worden, daß E. F. Croß, E. J.

1) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 230, 413.

2) Jahrb. d. Chemie 9. 1899 S. 445.

3) Ebendas. 8. 1898 S. 484.

4) Ztschr. f. angew. Chemie 1900 S. 89.



Bevan und E. Beadle (und zwar bei Gelegenheit der Untersuchung des Mercerisationsvorgangs) zur Entdeckung eigenthümlicher Cellulosexanthogenate gelangt sind, die mit Wasser zähflüssige Lösungen geben und unter Umständen gallertartig gerinnen, dann aber hornartig erstarren. Diese Verbindungen haben die Genannten dann in Gemeinschaft mit A. D. Little weiter untersucht, und sie sind dazu gelangt, verschiedene technische Anwendungen der neuen Körper anzugeben<sup>1)</sup>. Die Arbeit geschieht nach Beadle und Little wie folgt. Technischer Zellstoff wird noch feucht unter Druck mit concentrirter Natronlauge durchgearbeitet, wobei er aufschwillt und durchscheinend wird. Der Prozeß dauert für 50 bis 60 kg etwa eine halbe Stunde; die Massen werden durch Siebe gepreßt, um sie möglichst gleichmäßig zu machen. Man hat jetzt Natroncellulose (auch mercerisirte Cellulose genannt), wahrscheinlich  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , NaOH. Dieselbe wird nun auf 27 bis 30° erwärmt, worauf man Schwefelkohlenstoffdampf einbläst. Die Temperatur steigt in Folge der chemischen Reaction auf etwa 40°, und nach etwa einer Stunde ist alles in eine goldgelbe Masse verwandelt, die noch die Structur der Cellulose zeigt. Es liegt jetzt Natroncellulosexanthogenat vor, dessen Bildung nach P. Bossen durch die Gleichung  $C_{12}H_{20}O_{10}$ , NaOH + CS<sub>2</sub> = CS(SNa)(OC<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>9</sub>) + H<sub>2</sub>O erklärt sein soll<sup>2)</sup>. Man rührt nun das gleiche Volumen Wasser sorgsam ein und hat nach 7 Stunden einen dicken Brei, den man mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, dann abschleudert und durch Filterpressen drückt. Es läuft eine klare dicke Lösung von Cellulosexanthogenat ab, und diese Lösung nennt man Viskose. Die richtigen Mengenverhältnisse für ihre Darstellung sind  $C_{12}H_{20}O_{10}$  : 2Na<sub>2</sub>O : 2CS<sub>2</sub> : 35H<sub>2</sub>O oder nach S. Ferenczi<sup>3)</sup> 2 Gwthl. lufttrodner Zellstoff, 1 Gwthl. Natron und 4 bis 6 Gwthl. Wasser. Besonders geeignete Zellstoffsorten sind gereinigte Baumwollabfälle, Pumpenhalbstoff, Natronholzzellstoff und holzschliffreie Papierabfälle; die zwei zuletzt genannten Cellulosearten sind jedoch nur für minder feine Viskose anwendbar (z. B. für solche zum Leimen von Papier).

1) Dingl. polyt. Journ. 294. 1894 S. 210. — Bull. Soc. Encourag. 95. 1896 p. 598. — Chem. Centralbl. 1897<sup>1</sup> S. 573.

2) Chem. Ztg. 20. 1896 S. 385.

3) Ztschr. für angew. Chemie 1899 S. 11.

Die Rohstoffe müssen so kurzfasrig und rösch werden, wie der Rohstoff für Pöschpapier, was meist auf Holländern erreicht wird. Den Wasserüberschuß muß man dann durch Centrifugiren und Abpressen entfernen. Die Vermischung der so erhaltenen Cellulose mit der Natronlauge erfolgt am besten unter den Steinen des Kollergangs; doch muß die Alkalicellulose dann noch durch Siebe mit 6 mm Maschenweite gepreßt werden. Die Natroncellulose wird darauf, wenn sie ganz erkaltet ist, in Fässer locker eingepackt und in kühlen Räumen aufbewahrt, jedoch nicht länger als 2 bis 3 Tage. Zur weiteren Verarbeitung kommt sie in Drehgefäße, die Butterfässern ähnlich gebaut sind, und wird hierin mit Schwefelkohlenstoff in Folge der Umdrehungen in möglichst innige Berührung gebracht. Damit die Dämpfe des  $\text{CS}_2$  nicht entweichen können, müssen die Fässer luftdicht sein. Man kann auf diese Weise das Einblasen von Dampf vermeiden; der Schwefelkohlenstoffverbrauch beträgt etwa 10% vom Gewichte der Natroncellulose. Ist die Wechselwirkung beendet, so bringt man das Natroncellulosexanthogenat (nach Ferenczi Zellstoffsulfofocarbonat) an die Luft und läßt den freien Schwefelkohlenstoff verdunsten, worauf man in einem mit Rührwerk versehenen Lösegefäß soviel Wasser nach und nach zugeibt, daß die entstehende Lösung etwa 10% Zellstoff enthält. Diese Lösung (Ferenczi berichtet nichts von einer Filtration) heißt *Viskose*, und sie muß in Gefäßen aus Holz oder Zink aufbewahrt werden, überdeckt mit einer Wasserschicht oder sonst auf irgend eine Weise gegen Luft geschützt, welche die Viskose schnell unter Abscheidung von Zellstoff zersetzen würde. Ebenso muß die Aufbewahrung im Kalten geschehen, denn in der Wärme (schon über  $20^\circ$ ) zerfällt sich die Viskose schnell, indem sie erst gallertartig, dann halbfest schließlich elastisch fest wird. In letzterem Zustande ist sie in Hydrocellulose verwandelt. Von Verwendungen der Viskose wäre etwa folgendes zu berichten. 5 procentige Lösung dient als Leim, zum Stärken und Steifen von Wolle und Baumwolle, als Beize für Anilinfarben u. s. w. Gemische von Viskose mit Zinksulfat dienen zum Leimen von Papier in der Masse, wobei Cellulose unlöslich auf der Papierfaser abgeschieden wird. Auch Magnesium-Zellstoffsulfofocarbonat kann gleichem Zweck dienen, zumal es wasserlöslich, allerdings sehr zerseßlich ist. Endlich kann die Leimung auch mit Hilfe von Ammonsalzen herbeigeführt wer-

den. In allen Fällen scheiden sich Schwefelkohlenstoff und andere Schwefelverbindungen, sowie Schwefel ab. Mit Biskose geleimte Packpapiere haben festeren Griff, ebenso wie Schreibpapiere durch diese Feimung zwar etwas gelblich, aber fester und dehnbarer werden. Weiter wird Biskose bei Druck und Appretur von Geweben benutzt; auch um Gewebe wasserdicht zu machen und in eine Art Lederersatz zu verwandeln, ist Biskose brauchbar.

Wie schon erwähnt, coagulirt Biskose von selbst, langsam bei niedrigen Temperaturen und in großer Schichthöhe, schnell in höheren Temperaturen ( $100^{\circ}$ ) und dünnen Schichten. Die Rückstände sind verschieden hydratisirte Cellulose und werden nach dem Auswaschen der alkalischen Zersetzungserzeugnisse Biskoid genannt (D.R.P. 70999). Die durch Wärme zum Gerinnen gebrachte Masse ist hornartig, in Wasser unlöslich und hart; sie besitzt  $D = 1.5$ . Die Erhitzung darf nicht zu plötzlich erfolgen, da sonst die Masse in Folge von entweichendem Schwefelkohlenstoff u. s. w. blasig wird. Die Ausbeute und Beschaffenheit des Biskoids ist aber auch abhängig von der Art der angewendeten Cellulose. Im Allgemeinen muß Biskoid wie Horn verarbeitet, also gebrechelt werden, da mit Biskose gegossene Gegenstände in Folge ungleichmäßiger Zusammenziehung beim Erstarren rissig und schiefrig werden. Eine Ausnahme hiervon machen nur dünne Blätter oder Films, die man durch gleichmäßiges Ausbreiten von Biskose auf Glasplatten mit nachfolgender leichter Erwärmung erzielt. Uebrigens kann man aus Biskose in ähnlicher Weise wie aus anderer Zellstofflösung eine Biskoidseide darstellen.

Sehr bemerkenswerth ist nach Obernheimer die Eigenschaft der Biskose, durch Essigsäureanhydrid in das (schon oben S. 355 erwähnte) Cellulose-tetraacetat übergeführt zu werden, aus welchem man durch weitere Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid auch Cellulose-pentaacetat gewinnen kann<sup>1)</sup>. Das Tetraacetat löst sich, wie schon erwähnt, leicht in Chloroform und anderen Lösungsmitteln; Die Lösungen können als Collobiumersatz dienen. Auch bildet das Tetraacetat einen vorzüglichen Isolirstoff für elektrische Zwecke.

1) Ztschr. f. angew. Chemie 1897 S. 136.

## Die chemische Industrie Deutschlands und verwandte Industrien im Jahre 1900.

Wie wir im Jahre 1893 einen Bericht über den Stand der chemischen Industrie im Anschlusse an die Veröffentlichungen brachten, welche durch die Weltausstellung in Chicago veranlaßt waren, so wollen wir auch diesmal dem „amtlichen Katalog der Ausstellung des Deutschen Reichs“ auf der Weltausstellung in Paris 1900 Angaben entnehmen, die sich auf die Chemische Industrie, die Montan- und Eisenindustrie, die landwirthschaftlichen Gewerbe u. s. w. beziehen. Dieser Katalog, über dessen auffallende Ausstattung und unbequeme Größenverhältnisse man ja wohl verschiedener Meinung sein kann, ist von D. N. Witt rebigirt, der auch den Aufsatz über die deutsche chemische Industrie geschrieben hat. Für uns kommen noch weiter in Betracht die von E. v. Halle geschriebene Einleitung über das Deutsche Reich und seine Bewohner am Ende des 19. Jahrhunderts, der Bericht über die landwirthschaftlichen Gewerbe von M. Märker, über Nahrungsmittel von H. Lichtenfest, über Bergbau von Engel, über Papier von D. Reuther und über Glasindustrie und Keramik von D. N. Witt. Vermiesen sei auch auf die Berichte über die chemische Industrie auf der Pariser Weltausstellung in der „Chemiker-Zeitung“, die sich nicht nur auf Deutschland beschränken, sondern die gesammte Ausstellung umfassen 1).

Die deutsche Industrie hat im allgemeinen eine gewaltig fortschreitende Entwicklung gezeigt, was sich nicht nur in der gesteigerten Produktionsfähigkeit äußert, sondern auch darin, daß dieselbe in viel höherem Grade gestiegen ist, als die Zahl der Arbeiter, ja oft sogar angewachsen ist trotz Abnahme in der Anzahl der Arbeitskräfte. Es ist dies ermöglicht worden durch die Abschiebung eines großen Theils der nöthigen Arbeit von Menschenkraft auf Maschinenleistung. In der Eisenerzgewinnung z. B. war die Arbeiteranzahl 1895 um fast ein Drittel geringer als 1882, aber die Förderung war von 8·25 auf 12·33 Millionen Tonnen gestiegen. In der Rübenzuckerfabrikation ist allerdings seit 1882 die Arbeiterzahl um 41% vermehrt, die Produktion aber fast verdreifacht worden. Die Kohlen- und Koh-

1) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 581, 597, 617, 667.

eisenförderung hat sich ebenfalls verdreifacht (sie betrug 1898 128 Mill. t Kohlen und 47 Mill. t Roheisen), ohne doch dem heimischen Bedarfe zu genügen: bei 270 000 t Ausfuhr von Roheisen betrug die Einfuhr 400 000 t. Andererseits hat aber die Ausfuhr in vielen Industriezweigen ebenfalls beträchtlich zugenommen, und zwar der Menge und dem Werthe nach, ohne daß die Arbeitskräfte im gleichen Maße vermehrt worden wären. Der Handel des deutschen Zollgebiets betrug 1895 in Einfuhr 4·3 und in Ausfuhr 3·4, aber 1898 in Einfuhr 5·4 und in Ausfuhr 4·0 Milliarden Mark, was einer Zunahme der Einfuhr um 25·6 und der Ausfuhr um 17·7% entsprechen würde. Der Werth des deutschen Außenhandels ist von 130 M. (je zur Hälfte für Ein- und Ausfuhr) im Jahre 1880 auf 174 M. (100 für Einfuhr und 74 für Ausfuhr) auf den Kopf der Bevölkerung gestiegen. Das bedeutsamste in der Entwicklung des deutschen Außenhandels ist neben der quantitativen Zunahme in der Thatfache zu suchen, daß früher Deutschland landwirthschaftliche Erzeugnisse ausführte, während es solche heute einführen muß. Im allgemeinen hat sich der innere Markt mit der Consumkraft des Volkes rascher vergrößert, als der äußere Handelsverkehr.

Die bergmännischen Großbetriebe Deutschlands befinden sich in eng begrenzten Gebieten des Reichs und werden daher oft unterschätzt, und doch nimmt die Bergwerksindustrie eine hervorragende Stellung ein, wie der Werth ihrer Erzeugnisse, die Zahl der Arbeiter und der an sie gezahlte Lohn beweisen. In engster Beziehung zum Bergbau steht das Hüttenwesen, insbesondere das Eisenhüttenwesen. Faßt man die beiden Arten der Gewerbethätigkeit zusammen unter der üblichen Bezeichnung Montanindustrie, so ergibt sich, daß auf sie 5·2% von der Gesamtzahl der industriellen Betriebe Deutschlands, 18·9% von der Gesamtzahl der Arbeiter und 25% von der gesammten, an Deutschlands Industriearbeiter gezahlten Lohnsumme fallen. Es geht hieraus hervor, daß die Montanindustrie als das bedeutendste Großgewerbe Deutschlands angesprochen werden muß. — Der wichtigste Zweig des deutschen Bergbaues ist ganz sicher die Kohलगewinnung. Der Gesamtwert der Bergwerkserzeugnisse im Gebiete des Zollvereins betrug 1871 314 Mill. Mark, 1898 aber 928 Mill. Mark.

Davon entfielen 1871 auf Steinkohlen 69·5, auf Braunkohlen 8·3, auf Eisenerze 9·8 und auf Kalisalz 1·10%, dagegen 1898 auf Steinkohlen 76·6, auf Braunkohlen 7·9, auf Eisenerze 5·4 und auf Kalisalze 3·60%. Der Werth aller übrigen bergmännischen Produkte machte 1871 11·3 und 1898 nur noch 6·50% vom Gesamtwertb aus. Etwa vier Fünftel der Gesamt-erzeugung fällt auf den Steinkohlenbergbau und davon etwa die Hälfte auf das Ruhrgebiet. Die Braunkohle wird am reichlichsten in den preussischen Provinzen Sachsen und Brandenburg, wie auch am Rhein gewonnen. Während sie früher hauptsächlich als Schweißkohle der Paraffingewinnung diente, wird sie jetzt allgemein auch auf Briquets verarbeitet. Solche Briquets stellt man auch aus gasarmem Steinkohlengrus her. Die wichtigste Weiterverarbeitung der Steinkohle ist aber die zu Koks, von denen 1898 im deutschen Reiche mehr als 10 Mill. t erzeugt wurden. Mit den Kokereien sind Nebenbetriebe verbunden, die der Gewinnung von Theer, Ammoniak und Benzol aus den Koksosengasen dienen. Der Eisenbergbau, früher hauptsächlich im Siegerlande und in Schlesien betrieben, hat sich bedeutend entwickelt, seitdem man auch hochphosphorhaltige Erze zu verhütten gelernt hat. Doch reicht die deutsche Eisenproduktion für den Bedarf der deutschen Eisenhütten nicht aus, so daß spanische, algerische und schwedische Erze eingeführt werden müssen. Anders liegt es mit dem Bergbau auf Kalisalze, denn diese kommen nirgends in solchen Mengen vor, wie in einem weiten Gebiete Mittel-Deutschlands. Hier hat also Deutschland die übrige Welt zu versorgen. — Uebrigens steht die deutsche Montanindustrie im Vergleich mit den anderen bedeutenden Bergbaustaaten erst an dritter Stelle. Es erzeugten 1898 in 1000 t à 1000 kg

	Rohle	Roh Eisen
Großbritannien . . . . .	205 274	8769
Vereinigte Staaten . . . . .	189 516	11962
Deutschland . . . . .	96 280	7403
Frankreich . . . . .	31 908	2534
Belgien . . . . .	22 075	979

Die deutsche chemische Industrie ist in noch höherem Grade eine Schöpfung des neunzehnten Jahrhunderts als die

übrigen Industrien. Der Gedanke einer geregelten fabrikmäßigen Herstellung chemischer Produkte taucht erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts auf, um dieselbe Zeit also, in der die Grundlagen der heutigen wissenschaftlichen Chemie gelegt wurden. In Frankreich und England entstanden die ersten chemischen Fabriken, denen solche von bescheidnerem Umfange in Deutschland bald nachfolgten. Dagegen nahm das Studium der Chemie, die wissenschaftlich chemische Forschung bei uns einen außerordentlich schnellen und hohen Aufschwung, so daß ausgezeichnete Kräfte zur Verfügung standen, als mit der Entwicklung der Industrie überhaupt auch die Fabrikation chemischer Produkte in Deutschland zu blühen begann. Zuerst gelangten bei uns diejenigen Fabrikationen zu einer gewissen Bedeutung, die sich dem alten Apothekenbetriebe angeschlossen, also die Herstellung von Präparaten chemischer und pharmaceutischer Art. Es folgte dann von der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts an die Industrie der Theerfarben, die, wie im Jahrbuche schon wiederholt betont wurde, alsbald sich zu glanzvoller Blüthe entwickelte und in ihren Leistungen die älteren Farbenindustrien Frankreichs und Englands weit überflügelte. Wie schon erwähnt, ist weiter die Industrie der Kalisalze fast als deutsches Monopol zu bezeichnen, und nach und nach begannen auch die meisten anderen chemischen Industrien in Deutschland Fuß zu fassen, so daß sie heute in ihrer Gesamtheit nicht nur den deutschen Bedarf decken, sondern auch für die Ausfuhr ins Ausland arbeiten.

In der Industrie der Säuren und Alkalien war lange Zeit der Sodaproceß nach Le Blanc mit seinen vielen Nebenbetrieben allein maßgebend. Noch heute wird dieses Verfahren zur Gewinnung von Natrium, sowie in Anwendung auf das Staßfurter Chlorkalium zur Potaschefabrikation verworthen, zumal das Nebenprodukt Salzsäure für die Farbenindustrie unentbehrlich ist. Chlor und Chlorkalk werden allerdings bereits in großem Umfange mit Hülfe der elektrolytischen Zerlegung von Chloralkalien gewonnen. Dann hat sich aber auch das Ammoniaksoดาverfahren zu erstaunlicher Vielseitigkeit durchgearbeitet, indem es den großen Salzreichtum des deutschen Bodens sich zu Nuzze macht. Die Schwefelsäureindustrie arbeitet fast ausschließlich mit spanischen

Pyriten, ist aber nicht mehr an das Bleikammersystem gebunden, sondern liefert Schwefelsäure von beliebiger Concentration durch directe Vereinigung von Schwefeldioryd mit dem Sauerstoff der Luft, zu welchem Verfahren C. Winkler den Anstoß gegeben hat. Bahnbrechend in dieser Beziehung war die größte chemische Fabrik Deutschlands, die Badische Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen. An die Industrie der Säuren und Alkalien haben sich zahlreiche andere Betriebe angeschlossen, wie die Herstellung künstlicher Düngemittel, die Industrie der Thonerde, des Borax, der Baryt- und Strontianverbindungen, die Herstellung verflüssigter Gase, die Fabrikation von Cyan- und Chromverbindungen, die Industrie der Sulfite und Hyposulfite u. s. w.

Die Industrie der feineren chemischen Präparate ist zu einer Großindustrie von bedeutendem Umfange herangewachsen. Die Laboratorien wissenschaftlicher Lehranstalten und zahlreicher Fabriken, ferner Färbereien, Druckereien, Papierfabriken u. s. w. brauchen immer mehr chemische Reagentien zu Untersuchungen und wissenschaftlichen Arbeiten, und eine große Menge zum Theil sehr werthvoller Präparate findet zu photographischen Zwecken Anwendung. Bemerkenswerth ist auch die auf den brasilianischen Monazit begründete Industrie der Salze seltener Erden, zu deren Emporkommen die Verwendung ihrer Produkte in der Herstellung von Glühstrümpfen die Veranlassung war.

Die Industrie des Steinkohlentheers hat sich hauptsächlich ausgebildet, seitdem die Verwendung von Leuchtgas zu Leucht- und Heizzwecken sich außerordentlich ausgebreitet hat und namentlich seit in den Kokereien Theer als Nebenprodukt in großen Massen gewonnen wird. Durch Destillation des Steinkohlentheers gewinnt man dann nicht blos, wie in England üblich, die Theeröle, sondern gewöhnlich auch durch weitere Fractionirung und chemische Reinigung die Kohlenwasserstoffe und Phenole des Theers im reinen Zustande. Als besondrer Industriezweig ist dann ferner die Umwandlung der Theerbestandtheile in Rohmaterialien der Farbenindustrie zu verzeichnen, also z. B. in Anilin, Naphthylamin, Naphtol u. s. w. Diese Arbeit wird allerdings zum Theil schon im Anschlusse an die eigentliche Farbenfabrikation durchgeführt.

Die deutsche Theerfarbenindustrie liefert die Hauptmenge des Weltverbrauchs an künstlichen Farbstoffen. Sie ist es



gewesen, die zuerst in weitgehendstem Maße den Nutzen der reinen Wissenschaft für die Ausbildung der Technik erwiesen und den größten Vortheil aus der vollendeten wissenschaftlich chemischen Durchbildung gezogen hat, welche Deutschlands Hochschulen gewähren. Sie hat selbst in ihren großartigen Fabriklaboratorien bedeutsame wissenschaftliche Errungenschaften gezeitigt und so befruchtend auf die Wissenschaft zurückgewirkt. Unter den Gruppen von Farbstoffen, die in neuerer Zeit zur praktischen Herstellung und Verwendung gelangt sind, ist in erster Linie der Familie von Farbstoffen zu gedenken, die nach der Entdeckung der technischen Synthese des Alizarins Ende der siebziger Jahre aufgefunden wurde; diese Farben sind in ihrer Natur und Anwendungsweise dem Alizarin verwandt, sehr echt und namentlich für die Wollfärberei wichtig. Noch viel zahlreicher sind die Azofarbstoffe, unter denen wieder die substantiven die Baumwollfärberei umgestaltet haben, da sie sich ohne Beizen ausfärben lassen. In den achtziger Jahren gesellten sich eine große Anzahl äußerst glänzender Triphenylmethanfarbstoffe hinzu, und der höchste Triumph der Theerfarbenindustrie liegt in der technischen Synthese des Indigos, welche vom Naphthalin ausgeht und reinen Indigofarbstoff zu Preisen liefert, die mit denen des Pflanzenindigos sich erfolgreich messen können.

Die Riechstoffindustrie begann zunächst mit der Gewinnung der von der Pflanze erzeugten ätherischen Oele und anderweiter riechenden Stoffe und versuchte dann weiter die Zusammensetzung der gewonnenen Produkte zu ermitteln. In Bezug auf die ätherischen Oele waren die Arbeiten Wallach's bahnbrechend, und die Fabrik ätherischer Oele von Schimmel und Co. in Leipzig schwang sich zur ersten der Welt empor. Die Synthesen von Riechstoffen wurden eingeleitet durch die künstliche Erzeugung des Vanillins durch Tiemann und haben ihren glänzendsten Erfolg in der Herstellung des Ionons errungen, welches der Riechstoff der Veilchenblüthe ist. Von den Fortschritten der Riechstoffindustrie haben dann weiter die Parfümerie und die Seifenfabrikation großen Nutzen gezogen und auch gewisse Theile der Nahrungsmittelindustrie Vortheil gehabt.

Die Industrie der pharmaceutischen Präparate begann mit der Gewinnung der Heilstoffe aus den Drogen und

stellte die solcher Gestalt erhaltenen Reinpräparate von bestimmter Wirkung an die Stelle der in Gehalt und Wirksamkeit ungleichartigen Naturprodukte. Ganz besonders wichtig war die Gewinnung der Alkaloide des Opiums, der Chinarinde, der Strychnosfrüchte u. s. w. Seit Anfang der achtziger Jahre wurde auch die physiologische Wirkung mancher Theerderivate erforscht, was zur synthetischen Darstellung zahlreicher neuer Heilstoffe die Veranlassung wurde; genannt seien Antifebrin, Antipyrin, Phenacetin, Guajacol u. s. w. Groß ist auch die Zahl der ebenfalls aus Theer gewonnenen Antiseptica, welche zur Bekämpfung und Vernichtung von krankheitserregenden Bacterien verwendet werden. Im Saccharin wurde ein Körper von ungeheurer Süßkraft entdeckt, der für viele Kranke eine Wohlthat geworden ist, und der Werth zahlreicher in den Handel gebrachter leicht löslicher Eiweißpräparate für die Krankenernährung läßt sich nicht bestreiten. Damit hat sich die technische Chemie an die Lösung des Problems der künstlichen Herstellung von Nährstoffen gewagt, und man darf hoffen, daß das 20. Jahrhundert auch auf diesem Gebiete erfolgreiche Arbeit zu verzeichnen haben wird.

Zur mächtigen Ausgestaltung der chemischen Industrie in Deutschland hat wesentlich beigetragen die bequeme Zugänglichkeit und Billigkeit chemischer Fabrikeinrichtungen, Apparate und Geräthschaften. Zahlreiche Fabriken arbeiten in Deutschland nur für den Bedarf der Laboratorien und Fabriken der chemischen Industrie.

Die chemische Industrie beschäftigte in Deutschland 1898 in 6589 Betrieben 135 350 Arbeiter mit durchschnittlich 948 Mk. Jahreslohn (Gesamtlohnsumme 129 638 202 Mk.); der Gesamtwert der Produkte unserer chemischen Industrie belief sich auf 947 902 570 Mk., der Werth der Ausfuhr an solchen Erzeugnissen auf 339·2 Mill. Mk. und der Werth der Einfuhr von Chemikalien auf 104·6 Mill. Mk. Während der Ausfuhrwerth in gewaltigem Steigen begriffen ist, zeigt der Einfuhrwerth ein mäßiges Sinken.

Von ziemlicher Bedeutung sind für Deutschland auch die sog. landwirtschaftlichen Gewerbe, wozu man Zuckerindustrie, Spiritus-, Branntwein- und Preßhefefabrikation, Erzeugung von Stärke und Bierbrauerei zu rechnen pflegt. Die

Zuckerfabrikation ist auf die Ausnutzung der Zuckerrübe angewiesen, die in mittleren Jahren 14 bis 15, in günstigen aber bis zu 170/o Zuckergehalt besitzt. Der Hauptsitz der deutschen Zuckerindustrie ist die Provinz Sachsen. Im Ganzen besaß Deutschland im Jahre 1897/98 402 Zuckerfabriken, die den Ertrag von 437 174 ha Zuckerrübenland oder 13 697 892 t Zuckerrüben verarbeiteten. Zur Herstellung von 100 kg Rohzucker waren 743 kg Zuckerrüben erforderlich; die Gesamtproduktion an Zucker aller Arten betrug 1844 400 t. Die Zuckerausfuhr belief sich auf 1032 521 t im Werthe von 212.4 Mill. Mk.; aber der Zuckerverbrauch ist in Deutschland in lebhaftem Steigen begriffen, so daß er z. B. von 1897 mit 7.4 kg Zucker pro Kopf der Bevölkerung bis 1898 auf 11.8 kg angewachsen war. — Die Einrichtungen der deutschen und vieler ausländischer, selbst tropischer Zuckerfabriken entstammen mustergültigen Maschinenfabriken in Halle, Magdeburg, Braunschweig u. s. w. Das Verfahren der Zuckergewinnung beginnt mit der Diffusion. Mit dem Saft wird die Kalkscheidung ausgeführt, der Kalküberschuß durch doppelte Saturation mit Kohlensäure beseitigt und nach der Filtration durch Filterpressen oft noch eine Behandlung mit schwefliger Säure vorgenommen. Die Verdampfung des Saftes geschieht unter bester Ausnutzung der Wärme im Vorverdampf- und im Vacuumapparat, die Krystallisation des Zuckers in „Sublimischen“ unter Bewegung. Die meisten Fabriken stellen nur Rohzucker her, der in besonderen Raffinerien auf Raffinade verarbeitet wird. Die Melasse gelangt entweder in besondere Entzuckerungsanstalten, wo sie nach dem Strontianverfahren verarbeitet wird, oder sie wird (oft nach Zumischung von Kraftfuttermitteln oder Torfmehl) als Viehfutter verwerthet. Die ausgelaugten Rübsenrücken werden entweder durch Aufbewahrung in Silos in Sauerfutter oder durch Trocknung in die viel werthvolleren Trockenschnitzel umgewandelt, in beiden Fällen aber als Viehfutter verwendet. — Die Spiritusfabrikation ist in Deutschland fast ausschließlich landwirthschaftliches Gewerbe. Der meiste Spiritus wird aus Kartoffeln gewonnen. Kartoffelbrennereien gab es 1897/98 im Ganzen 5985 mit einem Verbrauch von 2 261 000 t und einer Erzeugung von 2 591 154 hl Spiritus, Getreidebrennereien 8052 mit 577 262 hl und Melassebrenne-

reien 30 mit 134 202 hl Spirituserzeugung. Rechnet man noch die in Preßhefefabriken und Obst- und Beerenbranntweinbrennereien hergestellten Spiritusbeträge hinzu, so ergibt sich eine Gesammt'erzeugung von 3 287 890 hl. Die Ausfuhr war gering, nur 38 202 hl, während 2 258 800 hl (4·2 l pro Kopf der Bevölkerung) im Inlande verzehrt und 889 800 hl für gewerbliche Zwecke verbraucht wurden. Die Einrichtung der Brennereien besteht fast überall aus einem konischen Dämpfer nach Henze, in welchem durch gespannten Wasserdampf die Verkleisterung des Stärkemehls bewirkt wird; einem mit Wasserkühlung und Rührwerk versehenen Vormaishbottich, den eigentlichen Gährbottichen und den zur Destillation bestimmten Colonnenapparaten. Im Vormaishbottich wird durch Zugabe von Malz die Umwandlung der Stärke in Malzzucker ausgeführt. In den Gährbottichen erfolgt der Hefezusatz; die Hefe gewinnt man meist in den Brennereien selbst unter Benutzung von Reinzuchthefe. Ist die Maische weingahr geworden, so wird der Rohspiritus in continuirlichen Säulenapparaten abdestillirt und dann in besonderen Raffinerien verfeinert. Der Ilge'sche Feinspritautomat gestattet jedoch auch, aus der weingahren Maische Spirit darzustellen. Die Rückstände der Brennereien, die Schlempen, werden als werthvolle Futtermittel verbraucht; ja um sie zu gewinnen, sind die meisten deutschen Kartoffelbrennereien angelegt. Die Rückstände der Kornbrennereien werden oft auch getrocknet und als eiweiß- und fettreiches Futtermittel in den Handel gebracht. — Die Preßhefefabrikation wird in Deutschland stets im Zusammenhange mit der Spiritusgewinnung betrieben. Geschrotete Getreidelörner (Roggen und Mais, als Zusatz Buchweizen) werden mit heißem Wasser eingemaischt; die Stärke wird durch Malz verzuckert, die Zuckerlösung durch Reinzuchthefe vergohren. Die an die Oberfläche gelangende Hefe wird abgeschöpft, durch Waschen gereinigt und in Formen gepreßt. Da das Lüftungsverfahren größere Hefenausbeute giebt, hat es sich in den großen Preßhefefabriken bei Stettin, Hamburg, Breslau, Dresden, Cöln u. s. w. eingebürgert. — Die Essigfabrikation verfügt über insgesammt 1137 Betriebe mit 2390 Arbeitern; die kleineren Fabriken stellen hauptsächlich Malz-, Bier oder Weinessig her, die 706 Hauptbetriebe arbeiten nach dem von Boerhave um 1720 angegebenen, seit 1823 durch Schützenbach in Deutsch-

land eingeführten Schnelleffigverfahren. — Die Stärkfabrication geht größtentheils von den Kartoffeln aus, die gerieben und mit Wasser geschlämmt werden; aus dem Schlämmwasser setzt sich die Stärke zu Boden und wird durch fortgesetztes Waschen weiter gereinigt. Sie wird dann entweder naß auf Stärkezucker, Syrup und Dextrin weiter verarbeitet oder getrocknet als Kartoffelstärke in den Handel gebracht. Der Rückstand der Stärkfabrikation heißt Pulpe und dient als geringwerthiges Futtermittel. Weizen, Mais und Reis werden entweder nach dem Gährungsverfahren oder durch Einwirkung von chemischen Reagentien ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ) kleberfrei gemacht, wobei die Stärke frei wird. In 663 Haupt- und 54 Nebenbetrieben dieses Industriezweigs finden 5576 Arbeiter Beschäftigung. Der Stärkezucker (Traubenzucker) wird aus roher, nasser Kartoffelstärke durch Druckkochen mit Schwefelsäure gewonnen, enthält dann aber stets noch gegen 15% Dextrin. Ein kleiner Theil des rohen Stärkezuckers wird auf reine Dextrose verarbeitet, der größere Theil dagegen in Stärkesyrup umgewandelt, in dem größere Dextrinmengen vorhanden sein müssen, damit der Zucker nicht auskrySTALLISIRT. 1897/98 gab es in Deutschland 28 Stärkezuckerfabriken mit 2171 Arbeitern und einer Erzeugung von 7527 t Stärkezucker und 35 413 t Stärkesyrup. — Die Bierbrauereien stellten früher ihr Malz allein her, verwenden aber jetzt außer dem eigenen Fabrikat auch noch große Mengen in besonderen Malzfabriken hergestellten Malzes. Zumeist wird noch die Tennenmälzerei ausgeübt, aber in größeren Fabriken kommt immer mehr die mechanische pneumatische Mälzerei in Aufnahme. 804 Haupt- und Nebenbetriebe der Malzfabrikation beschäftigen in Deutschland 6091 Personen. Die deutsche Bierbrauerei steht auf der höchsten Stufe technischer und wissenschaftlicher Durchbildung. Alle guten Brauereien verwenden Reinzuchthefer und berücksichtigen fortgesetzt die Fortschritte der bakteriologischen und mykologischen Forschung. Die Regulirung der Temperatur während des Gährprocesses erfolgt durch vorzügliche Kühlanlagen (meist System Linde). Zumeist wird untergähriges Bier hergestellt, nur in Norddeutschland vielfach obergähriges (meist aus Weizenmalz), dessen Typus das Berliner Weißbier ist. Der Verbrauch an Surrogaten nimmt, Dank der Einwirkung der Gesetzgebung und den Anstrengungen der Braue-

reien selbst, fortgesetzt ab, der Bierverbrauch steigt erheblich. 11 859 Brauereien mit 97 682 Arbeitern erzeugten 1897 im Ganzen 66 423 000 hl Bier, wovon 91 099 hl zur Ausfuhr gelangten; die Biereinfuhr betrug 68 965 hl. Der Bierverbrauch betrug für den Kopf im Jahre 1897 in Bayern 286, in Württemberg 194, in Baden 156, in Norddeutschland 99 und in Elsaß-Lothringen 58 Liter. — Im Anschluß an die Spiritusbrennerei und Bierbrauerei sei auch der stärkeren geistigen Getränke, der Branntweine, des Cognacs u. s. w. gedacht. Der Branntweinverbrauch hat in Deutschland stetig abgenommen; er betrug 1889/90 auf den Kopf der Bevölkerung noch 4·7 und 1896/97 nur 4·3 l. Seit 1887 hat sich die deutsche Cognacindustrie bedeutend entwickelt, so daß zur Zeit etwa 80 größere Cognacbrennereien vorhanden sind.

Die Industrie der Nahrungsmittel kommt für den Chemiker nur theilweise in Betracht. In erster Linie steht die Verarbeitung der Milch, aus welcher der Rahm gewöhnlich mit Hülfe von Separatoren gewonnen wird. Da hierbei auch Bakterien aus der Milch in die Sahne gelangen, ist man bestrebt, diese Scheidung erst nach erfolgter Sterilisirung der Milch eintreten zu lassen. Die Käsefabrikation beschränkt sich nicht mehr auf die einheimischen Sorten, sondern stellt auch französischen und Schweizer Käse in großen Mengen her. Neben der massenhaft und vielfach in Großbetrieben erzeugten Naturbutter, hat die Fabrikation von Kunstbutter, gewöhnlich Margarine genannt, einen gewaltigen Aufschwung genommen. Die Hauptsitze ihrer Darstellung sind Altona und Cleve. Ein besonderes Gesetz verhindert, daß Kunst- für Naturbutter ausgegeben wird. Von Thann und Mannheim kommen auch Pflanzenfette als Butterersatz unter verschiedenen Namen (Cocosbutter, Laureol, Palmin) in den Handel, die sämmtlich durch Reinigung und besondere Behandlung des Fettes der Cocosnuß erhalten werden. Eine bedeutende Ausdehnung hat ferner die Conservenindustrie gewonnen, die sich auf Fleisch, Gemüse, Früchte und Fruchtpräparate u. s. w. erstreckt. Ohne auf die Herstellung von Schokolade, Pfefferkuchen, Kates u. s. w. einzugehen, sei nur nochmals der schon oben erwähnten Eiweißpräparate gedacht. Sie dienen oft als Krankennahrung und kommen dann als Albumosen und Peptone in löslicher Form in den Handel. Doch finden sich auch unlösliche Präparate, die die Eiweißmenge

der Nahrung für Gesunde erhöhen sollen, z. B. in Form von Gebäcken, Schokoladen u. s. w. Ein löslicher Eiweißkörper ist z. B. die Somatose; reines Eiweiß der unlöslichen Form, thierischen oder pflanzlichen Ursprungs, ist das Tropo.

Die Papierindustrie ist in Deutschland zur höchsten Entwicklung gelangt, die sie überhaupt in der Welt erreicht hat. Vom Auslande ist sie in Bezug auf Rohstoff und Maschinen fast unabhängig; dagegen ist sie in mancher Beziehung für das Ausland maßgebend geworden. Der Gesamtverbrauch an Papier und Pappen betrug 1897 im deutschen Reiche 751 000 t im Werthe von 27 932 000 Mk. Der Verbrauch an Zeitungsdruckpapier beträgt für den Kopf der deutschen Bevölkerung im Jahre etwa 2.4 kg, in der ganzen übrigen Welt angeblich nicht über 2 kg. — Als Marksteine in der Entwicklung der Papierindustrie während des letzten Jahrhunderts sind die Erfindung der Papiermaschine (Robert 1799, Donkin um 1803), des geschliffenen Holzstoffes (Keller, seit 1840) und des Sulfitzellstoffes (Tilgman 1866, Mitscherlich nach 1872) zu bezeichnen. Der beste Faserstoff für Papierfabrikation bleibt nach wie vor der aus weißen Feinenlumpen bereitete Hadernstoff, von dem die besten Sorten nach dem Hand- oder Büttenverfahren zu den besten, die minder guten Arten auf der Maschine zu guten Schreib- und Aktenpapieren verarbeitet werden. Gebleichter Strohhof wird als Zusatz zu langfaserigen anderen Faserstoffen für Schreibpapier benutzt. Sulfitzellstoff hat die vielseitigste Verwendbarkeit; er ist in fast allen Papieren als Zusatz benutzbar, im ungebleichten Zustand das einzige Rohmaterial für viele Papierforten, nach der Chlorbleiche der beste Ersatz für Lumpen. Seine Verwendung zur Darstellung von künstlicher Seide, von Viskose u. s. w. ist bereits erwähnt (S. 364 u. f.). Der Natronzellstoff eignet sich als Beimischung in Papieren, bei denen es mehr auf Geschmeidigkeit, als auf Festigkeit ankommt. Der Holzschliff endlich bildet als Füllstoff das Hauptrohmaterial für alle billigen Papiere und Pappen. Der gedämpfte braune Holzschliff liefert das braune Packpapier, die braunen Versandkartons u. s. w. Da man versucht neuerdings sogar, Papier aus Torf herzustellen, freilich zunächst noch mit mangelhaftem Erfolge.

Die Glasindustrie und die Industrie der Thonwaren beruhen auf der Verarbeitung von Silikaten. Die

Glasindustrie stellt schmelzbare Silikate her und verwandelt diese im feurigflüssigen oder doch heißen, weichen Zustande in Gebrauchsgegenstände; die Keramik formt die feuchten unschmelzbaren oder schwerschmelzbaren Thonerdesilikate und giebt der Form durch das Brennen Dauerhaftigkeit, ohne daß hierbei Schmelzung herbeigeführt würde. Beide Industriezweige sind uralte, haben jedoch erst in neuerer Zeit wissenschaftliche Durchdringung erfahren. Bei der Glasindustrie geschah dies erst im neunzehnten Jahrhundert, zuerst durch Schwarz. Man stellte eine wissenschaftliche Lehre über die Zusammensetzung der Gläser auf und entzog damit der bloßen Empirie den Boden. Während man bisher vorzugsweise Kaliglas hergestellt hatte, kam mit dem Aufblühen der Sodaindustrie die Soda und schließlich für die billigsten Gläser das Sulfat in Aufnahme. Doch mußten auch die Glasöfen eine zeitgemäße Umgestaltung erfahren, und die Erfindung der regenerativen Gasfeuerung durch F. Siemens ermöglichte es, mit billigerem, selbst mit geringwerthigem Brennmaterial sparsam zu heizen und höhere Hitzegrade zu erreichen als bisher. Man konnte jetzt auch in holzarmen Gegenden Glasfabriken anlegen, das Glas besser läutern und den Glasschmelzproceß für Glasarten von großem Verbrauch ununterbrochen gestalten. Dies erklärt die außerordentliche Verbreitung der Glasöfen zur Genüge. 1898 besaßen 324 in Betracht gezogene Glashütten 320 mit Gasfeuerung betriebene Schmelzöfen, darunter 187 Defen nach Siemens'schem System. — Das wichtigste Rohmaterial der Glasfabrikation ist der Quarzsand, der sich in Deutschland in fast unerschöpflichen Mengen findet. Soll das Glas jedoch farblos sein, so darf der Sand keine Spur von Eisenoxyd enthalten. Solchen Sand findet man besonders bei Aachen, in der Lausitz und in Schlessen, und an allen drei Punkten hat sich die Glasindustrie sehr kräftig entwickelt. Das zweite Rohmaterial bilden die Alkalisalze, welche von der chemischen Industrie in gewünschter Beschaffenheit geliefert werden. Ebenso ist der für die gewöhnlichen Gläser nöthige Kalkstein überall in genügender Reinheit zu haben. Für Krystallgläser muß weiter noch Bleioxyd oder Mennige geliefert werden. Gläser, die gleichzeitig Kalk und Bleioxyd enthalten, nennt man Halbkrystalle (sie werden mitunter auch unter Barytzusatz gefertigt); sie dienen unter anderem zur Herstellung von Preßglas-



gegenständen. Dunkelgefärbtes Flaschenglas wird aus ganz billigem Rohmaterial, namentlich aus alkalihaltigen Silikaten und Silikatgemischen (Granit, Trachyt) erschmolzen. Zu farbigen Gläsern braucht man färbende Metalloxyde, für weiße Gläser desgleichen öfter zur Verdeckung der Eisenoxydfärbung (Braunstein, neuerdings Selen- und Didymysalze). Die Formgebung der Hohlgläser erfolgt vorwiegend nach dem Verfahren des Blasens mit dem Munde an der Pfeife, während mechanische Blasvorrichtungen keinen Erfolg erzielt haben. Doch stellt man Glasgefäße von früher nicht erreichbaren Abmessungen nach dem Sievert'schen Verfahren her: man gießt Glas auf gelochte metallene Unterlagen und kippt diese dann, worauf das Glas sich unter der eignen Schwere senkt und durch die Pöcher Luft ansaugt, die überdies fortbauernnd unter Druck zugeführt wird. Die Tafelglasindustrie stellt cylindrische Glasgefäße her, die seitlich aufgeschnitten und im Ofen flach gelegt und gestreckt werden. Spiegelscheiben von großen Dimensionen bereitet man dagegen durch Auswalzen großer Glasmassen auf metallenen Tischen und nachfolgendes Schleifen durch Maschinen. Die beiden größten Spiegelglasfabriken Deutschlands befinden sich in Stollberg bei Aachen und in Waldbhof bei Mannheim. Die Preßglasindustrie ist amerikanischen Ursprungs, wird aber bei uns sehr vielfach im Anschluß an die Hohlglasindustrie betrieben, seit man ganz dünnflüssiges und klares Glas herzustellen vermag; sie formt durch Pressen des Glases in Metallformen. Krystall- und Halbkrystallgläser werden in Deutschland weniger fabricirt, als die übrigen Glasarten; doch dürfte hier die neu aufgenommene Verwendung von Kunstgläsern (Schliff und Gravirung vielfach farbig überfangener Bleikrystallgläser) die Wichtigkeit des echten Bleikrystallglases von neuem klar gelegt und seiner vermehrten Herstellung Bahn gebrochen haben. Besonders wichtig ist dagegen in Deutschland die Herstellung von Gläsern für wissenschaftliche Zwecke. Optische Gläser werden seit Fraunhofer's Vorgehen in Deutschland erzeugt. Aber die Menge und Beschaffenheit genügt nicht. Da wurde auf Abbe's Veranlassung und unter Schott's Leitung in Jenu ein glastechnisches Laboratorium gegründet, das sich schnell zu einer Glashütte ersten Ranges entwickelte und heute das Glas zu feineren optischen Arbeiten für die gesammte Welt liefert.

Besonders spielen verschiedene Barytgläser für diese Zwecke eine große Rolle. Außerdem war das Institut bemüht, verbesserte Glasarten für chemische und physikalische Apparate zu finden. Zunächst gelang es, Glas herzustellen, das von dem Fehler der thermometrischen Depression fast frei war und zu Normalthermometern benutzt wird. Weiter wurde in dem Jenaer Gerätheglas eine Sorte von höchster Widerstandsfähigkeit gefunden. Endlich zeigte das Borosilicatglas die Eigenschaften der Verarbeitbarkeit vor dem Gebläse, der Widerstandsfähigkeit und Schwerschmelzbarkeit vereinigt. Dieses Vorgehen der Schott'schen Hütte hat auch anregend auf die gesammte deutsche Glasindustrie eingewirkt und eine bedeutende Verbesserung der für chemische Zwecke bestimmten Gläser im Gefolge gehabt. — Einen besonderen Industriezweig bildet endlich die Herstellung von Uhren- und Brillengläsern, die zum großen Theil aus Glasballons herausgeschnitten werden, damit die Schleifarbeit möglichst vereinfacht werde. — In Deutschland bestanden 1899 330 Glashütten und 445 Glasverarbeitungswerke mit zusammen 65 231 Arbeitern; der Werth der Glaserzeugnisse belief sich 1897 auf 115 215 000 Mk.; der Werth der Einfuhr betrug 1898 1·2, der Werth der Ausfuhr 22·2 Mill. Mark.

Die keramische Industrie umfaßt die Erzeugung von Porzellan, Steingut, Steinzeug- und Töpferwaaren, Ofenschächeln, Fliesen, im weitesten Sinne auch von Ziegeln. Sie ist über ganz Deutschland verbreitet; doch sammeln sich ihre Betriebe hauptsächlich da an, wo man gewisse Thone findet. Sehr verbreitet sind die gemeinen Thone, die stark eisen- und oft auch kalkhaltig sind und zur Ziegelei wie Töpferei verwendet werden. Bessere derartige Thone, namentlich weißbrennende, werden natürlich zu besseren Töpferwaaren und mit größerer Sorgfalt ausgenutzt. Während diese nicht feuerfesten Thone verbreitet sind, findet man die hochfeuerfesten Thone ziemlich selten (namentlich in Schlessen, Hessen und am Rhein); sie werden zur Fabrication von feuerfesten Waaren für industriellen Gebrauch verarbeitet. Die reinsten und feuerbeständigsten Thone sind aber die Kaoline, die man in Sachsen, bei Halle und Passau und in Schlessen findet. Sie eignen sich nicht im unvermischten Zustande zur Herstellung des Porzellans, sondern erhalten Zusatz von Feldspath, mitunter auch von Quarz. Die geformten Porzellan-

waaren werden zuerst dem Verglühbrand ausgesetzt, dann glasiert und hierauf glatt gebrannt, wozu hohe Temperatur nöthig ist und wobei Sinterung der Masse und Aufschmelzen der Glasur erfolgt. Die letztere ist in ihrer Zusammensetzung der Grundmasse ähnlich, aber leichter schmelzbar. Die Bemalung erfolgt entweder unter der Glasur mit Scharfffeuerfarben, welche die Temperatur des Glattbrennens vertragen, oder über der Glasur, in welchem Falle die Farben in der Muffel eingebrannt werden. Die Porzellanindustrie ist in Deutschland besonders hoch entwickelt, Dank den beiden königlichen Porzellanmanufacturen in Meissen und Berlin. Erstere leistet in technischer Beziehung Unübertroffenes. Gleichmäßigkeit und Sauberkeit der Massen, Glanz der Glasur, Reichhaltigkeit der Scala der Scharfffeuerfarben zeichnen die Meissner Fabrik vor allen anderen aus, und Vorzügliches leistet sie in der schwierigen Technik des *Pâte-sur-Pâte*. Die Berliner Fabrik besitzt große Mittel zur Lösung keramischer Probleme und hat hervorragende Neuerungen in dieser Richtung durchgeführt. Erinnert sei an die Herstellung von Badewannen aus Porzellan, die Erzeugung farbiger und geflossener Glasuren, sowie von Glasuren, die schimmernde Krystallgebilde enthalten; ferner an die Berliner Weichporzellane, welche in Folge ihrer niedrigen Brenntemperatur viel mannigfaltigere Unterglasurmalerie gestatten, als Hartporzellane, und deren Scherben milchweiß von Farbe ist. Auf dem Gebiete der Herstellung von Porzellanwaaren für chemischen und technischen Gebrauch ist die Berliner Porzellanfabrik unübertroffen. Ebenso sind ihre Isolatoren für Telegraphenleitungen und elektrische Apparate von Wichtigkeit. — Eine besondere Art von plastischen und dabei recht feuerbeständigen Rohstoffen bilden die *Steinzeugthone*. Sie enthalten unzersehten Feldspath und sintern daher bei Weißgluth, einen dichten, nicht porösen Scherben erzeugend. Sie brennen sich meist grau oder braun. Eine alte deutsche Industrie ist die Herstellung von Kannen, Krügen u. s. w. aus diesem Steinzeug, die dann mit Kobaltglas blau bemalt und mit Salzglasur versehen wurden. Neuerdings stellt man aus dem Steinzeug widerstandsfähige Gefäße und Apparate für die Technik, sowie wasserdichte und harte Fliesen für Bodenbelag her. Steinzeugröhren dienen für Wasserleitungen, und durch helle Farbe ausgezeichnete Steinzeugprodukte von Billeroy u. Boch

werden auch zu allerlei künstlerisch decorativen Zwecken verwerthet, da sie beliebige Färbung zulassen. Das Bunschlauer Geschirr besteht aus steinzeugähnlichen, sehr dichten Scherben und ist mit einer aus Thonmischungen bestehenden braunen oder weißen Glasur versehen; es zeichnet sich durch große Dauerhaftigkeit aus. — Thonmischungen, wie man sie zur Porzellanbereitung verwendet, sind namentlich seit den Arbeiten Seeger's auch sonst in Gebrauch gekommen. Die rationelle Thonanalyse, welche Seeger eingeführt hat, läßt besser als die chemische Untersuchung erkennen, was einem Thone für einen bestimmten Zweck mangelt, und giebt sichere Fingerzeige, wie die Thonmischung oder künstliche Masse für die gewünschte Verwendungsart herzustellen ist. Besonders wichtig ist dies für die Steingutindustrie geworden. Ihr Material setzt sich aus weißbrennendem plastischen Thon, Feldspath und gemahlenem Feuerstein zusammen. Die Massen sintern beim Brennen, bleiben aber porös und müssen daher glasirt werden, wozu man Bleigläser verwendet. Die Brenntemperatur für Steingut ist wesentlich niedriger als die des Porzellans, und daher ist die farbige Decoration desselben sehr erleichtert; auch läßt das Steingut billige mechanische Formung und Decoration besonders leicht zu. Die Steinguterzeugung erfolgt in größeren Fabriken, von denen die bedeutendsten in Saargemünd, Dresden und Schramberg zu finden sind. — Ordinaire Fayencen werden aus hell, aber nicht ganz weiß brennenden Thonen oder Massen hergestellt und bekommen wie das Steingut eine Bleiglasur. Sie nähern sich in ihren schlechteren Abarten ganz und gar der Töpferwaare, lassen aber auch künstlerisch befriedigendere Ausbildung zu. — In Deutschland waren im Jahre 1898 im Ganzen 939 keramische Betriebe mit 71838 Arbeitern und 12567 Ziegeleien mit 280702 Arbeitern vorhanden. Von keramischen Produkten (die Ziegeleien nicht mit gerechnet) wurden 1897 Waaren im Werthe von 113777456 Mk. erzeugt. Die Gesamteinfuhr erreichte im Jahre 1898 den Werth von 3·4 und die Ausfuhr den Werth von 43·4 Mill. Mark. Die Einfuhr ist in mäßiger, die Ausfuhr seit 1894 in sehr starker Zunahme begriffen.

Dieser Ueberblick ist sehr knapp und auch an vielen Stellen unvollständig, giebt aber immerhin ein erfreuliches Bild vom Stande der deutschen chemischen Industrie und der ihr verwandten

gewerblichen Zweige. Vollständigere Besprechung, namentlich auch nach der geschichtlichen Seite hin findet man in den umfangreichen Veröffentlichungen der „Chemiker-Zeitung“ über die chemische Industrie und die ihr verwandten Gebiete am Ende des 19. Jahrhunderts<sup>1)</sup>. Am Schlusse dieser Arbeit wird als Ursache dafür, daß die chemische Industrie einen so hohen Grad der Vollkommenheit erreicht hat, die Thatsache hervorgehoben, daß die Wissenschaft der Technik beratend und befruchtend während des Jahrhunderts zur Seite gestanden habe und daß der praktische Chemiker nicht einseitiger Empiriker, sondern zugleich im Besitze umfassender wissenschaftlicher Kenntnisse gewesen sei. Und wir können hinzufügen: auf dem Gebiete der chemischen Industrie ist Deutschland das Vorbild für die ganze Welt gewesen. Möge es immer so bleiben!

---

1) Chem. Ztg. 24. 1900 S. 31, 51, 74, 92, 115, 137, 165.

